

# THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD — LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3<sup>me</sup> cycle)

DE PHYSIQUE, Mention CRISTALLOGRAPHIE

PAR

**M. Christian JARDIN**

---

## ETUDE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE DE L'INTERACTION DE L'OXYGENE AVEC LES FACES (100) ET (110) D'UN CRISTAL DE CHROME

---

soutenue le 2 décembre 1972 devant la Commission d'Examen

---

MM. P. MICHEL

Président

G. FONTAINE

S. GOLDSZTAUB

J. OUDAR

} Examineurs

---

LYON

ASSOCIATION TYPOGRAPHIQUE LYONNAISE

87 bis, cours Tolstoï

1972



# THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD — LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3<sup>me</sup> cycle)

DE PHYSIQUE, Mention CRISTALLOGRAPHIE

PAR

**M. Christian JARDIN**

---

## **ETUDE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE DE L'INTERACTION DE L'OXYGENE AVEC LES FACES (100) ET (110) D'UN CRISTAL DE CHROME**

---

soutenue le 2 décembre 1972 devant la Commission d'Examen

---

**MM. P. MICHEL**

Président

**G. FONTAINE**

**S. GOLDSZTAUB**

**J. OUDAR**

} Examinateurs

---

LYON

ASSOCIATION TYPOGRAPHIQUE LYONNAISE

87 bis, cours Tolstoï

1972



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M. le Professeur R. TOURAINÉ

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

3ème Vice - Président : M. D. SETTELEN, Etudiant

## UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

### UNITES

U.E.R. Médicale Grange-Blanche  
U.E.R. Médicale Alexis Carrel  
U.E.R. Médicale LYON-Nord  
U.E.R. Médicale LYON-Sud-Ouest  
U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques  
U.E.R. des Techniques de Réadaptation  
U.E.R. de Biologie Humaine  
U.E.R. d'Education Physique et Sportive  
U.E.R. des Sciences Odontologiques  
U.E.R. de Mathématiques  
U.E.R. de Physique  
U.E.R. de Chimie et Biochimie  
U.E.R. des Sciences de la Nature  
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie  
U.E.R. de Physique Nucléaire  
U.E.R. de Mécanique  
Observatoire  
Institut Universitaire de Technologie 1  
Institut Universitaire de Technologie 2

### DIRECTEURS

M. le Professeur D. GERMAIN  
M. le Professeur C. GIROD  
M. le Professeur A. BERTOYE  
M. le Professeur L. TOLOT  
M. M. CARRAZ, Maître de Conf. agrégé  
N.  
M. J.C. CZYBA, Maître de Conf. agrégé  
M. A. MILLON, Professeur E.P.S.  
M. R. VINCENT  
M. le Doyen J. BRACONNIER  
M. le Professeur DUFAY  
M. le Professeur D. GAUTHERON  
M. le Professeur L. DAVID  
M. R. FONTANGES, Maître de Conférences  
M. le Professeur A. SARAZIN  
M. le Professeur J. MATHIEU  
M. le Professeur J.H. BIGAY  
M. le Professeur B. POUYET  
M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE



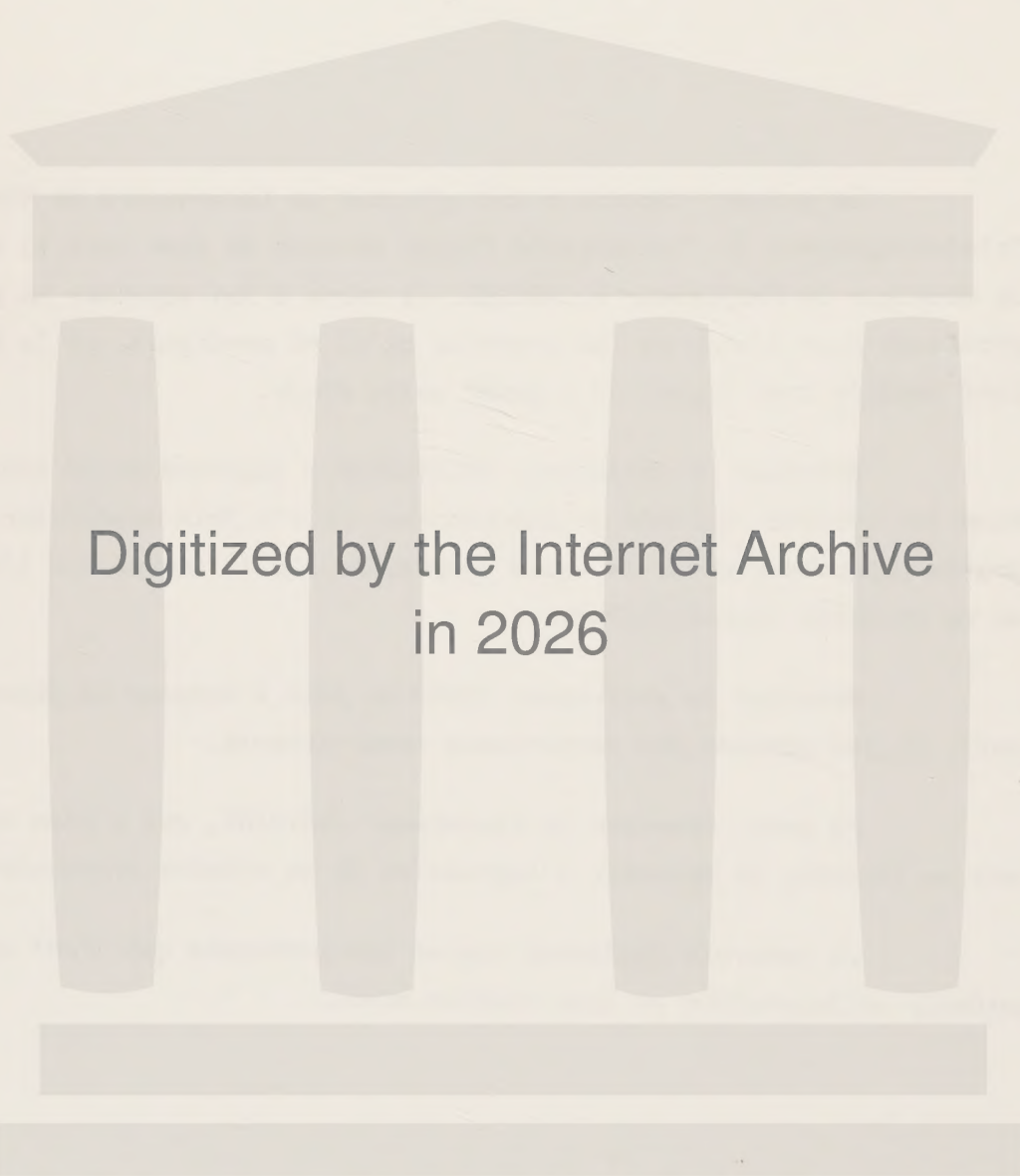
Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de l'Université Claude Bernard de Lyon sous la direction de Monsieur le Professeur P. MICHEL. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour l'aide et les conseils qu'il m'a prodigués, et le bienveillant intérêt avec lequel il a guidé cette étude.

Monsieur le Professeur GOLDSZTAUB a toujours suivi avec attention les travaux réalisés au Laboratoire. Il m'a fait bénéficier de sa grande expérience et de sa haute compétence. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur OUDAR me fait l'honneur de juger ce travail. Je lui adresse mes respectueux remerciements.

Je prie Monsieur le Professeur FONTAINE, qui a bien voulu examiner ce travail, de recevoir l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont apporté leur amicale collaboration et leur soutien moral.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41552613\\_0029](https://archive.org/details/IA41552613_0029)

## SOMMAIRE

|                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <u>INTRODUCTION</u>                                                                            | 1  |
| Chapitre I : <u>Travaux antérieurs</u>                                                         | 3  |
| 1 - 1 - Passivité du chrome                                                                    | 3  |
| 1 - 2 - "Faceting" et oxydation                                                                | 4  |
| Chapitre 2 : <u>Appareillage et méthode expérimentale</u>                                      | 6  |
| 2 - 1 - Généralités                                                                            | 6  |
| 2 - 2 - Description du diffracteur d'électrons lents                                           | 8  |
| 2 - 2 - 1 - Optique électronique                                                               | 8  |
| 2 - 2 - 2 - Porte échantillon                                                                  | 8  |
| 2 - 2 - 3 - Production du vide et rampe d'introduction de gaz                                  | 10 |
| 2 - 2 - 4 - Canon à ions                                                                       | 10 |
| Chapitre 3 : <u>Interprétation des diagrammes de diffraction</u>                               | 13 |
| 3 - 1 - Interprétation géométrique des diagrammes de diffraction                               | 13 |
| 3 - 1 - 1 - Facteur de forme                                                                   | 13 |
| 3 - 1 - 2 - Réseau réciproque. Influence de la dimension du volume diffractant                 | 14 |
| 3 - 1 - 3 - Sphère de réflexion et indexation des points de diffraction                        | 17 |
| 3 - 2 - Problème des intensités des taches de diffraction d'électrons lents. Courbe $I = f(v)$ | 19 |
| 3 - 2 - 1 - Théorie élémentaire                                                                | 19 |
| 3 - 2 - 2 - Théories dynamiques                                                                | 22 |



|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| Chapitre 4 : <u>Résultats expérimentaux sur la face (100) du chrome</u>    | 25 |
| 4 - 1 - Préparation des échantillons. Nettoyage de la surface              | 25 |
| 4 - 2 - Etude par diffraction d'électrons de faible énergie                | 26 |
| 4 - 2 - 1 - Obtention de la surface propre                                 | 26 |
| 4 - 2 - 2 - Adsorption d'oxygène                                           | 28 |
| 4 - 2 - 3 - Oxydation de la surface                                        | 28 |
| 4 - 3 - Observation par diffraction d'électrons rapides                    | 31 |
| 4 - 4 - Conclusion                                                         |    |
| Chapitre 5 : <u>Résultats expérimentaux sur la face (110) du chrome</u>    | 33 |
| 5 - 1 - Observation par diffraction d'électrons lents                      | 33 |
| 5 - 1 - 1 - Description de la surface propre                               | 33 |
| 5 - 1 - 2 - "Faceting" de la surface                                       | 33 |
| 5 - 1 - 3 - Structure d'adsorption Cr (3 x 1)O                             | 37 |
| 5 - 1 - 4 - Structure Cr C (3 x 1)                                         | 37 |
| 5 - 1 - 5 - Observation de l'oxyde Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> épitaxié | 39 |
| 5 - 1 - 6 - Croissance de l'oxyde                                          | 39 |
| 5 - 2 - Observation par diffraction d'électrons rapides                    | 43 |
| 5 - 3 - Observation au microscope à balayage                               | 44 |
| 5 - 4 - Conclusion                                                         | 48 |
| <u>Conclusion générale</u>                                                 | 49 |
| <u>Bibliographie.</u>                                                      | 51 |



## INTRODUCTION

L'étude de l'interaction de l'oxygène avec des échantillons monocristallins de chrome fait l'objet de ce mémoire.

Le caractère passif du chrome, comme la résistance à la corrosion des aciers inoxydables ne sont pas complètement expliqués. Notre travail est une contribution à l'étude de cette propriété.

La diffraction des électrons de faible énergie, d'un grand intérêt en cristallographie des surfaces, est une technique toute indiquée pour une telle étude. Elle est complétée par des observations en microscopie à balayage et en diffraction d'électrons rapides par réflexion.

Nous avons pu déterminer les étapes initiales du mécanisme d'oxydation par la mise en évidence en diffraction d'électrons lents de certaines structures superficielles d'adsorption. L'évolution de ces structures avec la température, la pression partielle d'oxygène ou avec la présence d'un autre gaz comme l'hydrogène a été également observée.

La nature de l'oxyde obtenu en surface est déterminée en diffraction d'électrons rapides.

La microscopie à balayage renseigne sur la topographie de la surface. Cette technique nous a permis de vérifier l'état de la surface polie, ainsi que l'aspect des germes d'oxyde formés sur les échantillons.

Notre étude a porté sur les faces (110) et (100) de chrome, qui sont les plans les plus compacts pour un métal cubique centré.

Après un résumé des travaux qui ont été effectués sur ce sujet, une description de l'appareillage sera faite.



La diffraction des électrons de faible énergie, utilisée de plus en plus depuis une dizaine d'années, demeure cependant une technique bien spéciale. Il était nécessaire d'indiquer les propriétés essentielles et les résultats que l'on peut attendre d'une telle étude.

Les résultats expérimentaux obtenus sur les faces (100) et (110) seront ensuite exposés et interprétés.

Nous proposerons en conclusion un schéma du processus d'oxydation de ces monocristaux de chrome.



## CHAPITRE 1

### TRAVAUX ANTERIEURS

Le système chrome-oxygène a été très étudié. De nombreux oxydes ont été mis en évidence, le rapport  $\frac{\text{oxygène}}{\text{chrome}}$  variant de 1 à 3. Ces travaux ont surtout porté sur des échantillons pulvérulents, quelques publications, des plus récentes, traitant de l'interaction de l'oxygène avec des échantillons monocristallins.

#### 1 - 1 - Passivité du chrome :

La passivité du chrome a été diversement interprétée : tous reconnaissent la formation d'un film protecteur mais la nature de celui-ci est discutée :

- FARADAY (1) émet dès 1844 comme hypothèse la formation en surface d'une pellicule continue d'oxyde. D'autres auteurs (EVANS (2), HEDGES (3), GLASSTONE (4), MEARS (5)) attribuèrent également un rôle essentiel à la formation d'oxyde chromique pour la passivation du chrome.
- D'autres hypothèses (proposées par LANGMUIR (6), TAMMAN (7), RUSSEL (8)) font intervenir l'adsorption superficielle d'oxygène. Des ions  $O^{--}$  ou  $OH^-$  seraient adsorbés chimiquement à la surface du métal, les cations métalliques  $Cr^{3+}$  pouvant venir s'insérer par migration dans ce film d'adsorption. Les liaisons interatomiques resteraient très différentes de celles existant dans l'oxyde. ULHIG (9) (10) établit la relation entre la passivité et la configuration électronique de l'atome après avoir remarqué que les métaux qui se passivent sont surtout les métaux de transition (orbitales 3 d non saturées). Cette théorie accepte et explique même la formation du film adsorbé. ULHIG propose également une explication à la facilité de passivation incomparablement plus grande pour les aciers inoxydables (contenant au moins 12 à 15 % de chrome) que pour les aciers ordinaires.



- Utilisant la technique de diffraction des électrons lents, HAQUE et FARNSWORTH (11) attribuent le caractère passif du chrome à la formation d'une couche superficielle d'oxyde chromique  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  amorphe et non à l'oxygène adsorbé. Un recuit à  $300^\circ$  est suffisant pour obtenir la surface propre dans ce dernier cas alors que pour enlever l'oxyde amorphe un bombardement ionique à l'argon de 1.000 Volts est nécessaire. Ces auteurs ont fait cette étude sur un échantillon monocristallin présentant la face (100).

#### 1 - 2 - "Faceting" et oxydation :

Par une technique semblable, GRANT et HAAS (12) ont observé la formation de facettes d'orientation (100) sur une face (110) de chrome ; elles apparaissent après exposition du cristal sous oxygène à température élevée ( $1.000^\circ$ ) ou après un bombardement ionique ; elles tendent à disparaître par recuit sous hydrogène. L'apparition de microfacettes superficielles a été signalée fréquemment. Citons les études menées par MOREAU et BERNARD (13, 14, 15, 16) sur des alliages Nickel-chrome et fer-chrome : ils établissent une relation entre le "faceting" observé et l'oxydation du métal. Ces auteurs distinguent trois domaines suivant le pouvoir oxydant de l'atmosphère défini par le rapport  $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$  et la température :

- A - Domaine d'oxydation : l'atmosphère y est suffisamment oxydante pour provoquer l'apparition de cristaux d'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à la surface du métal.
- B - Domaine de striation : aucune trace d'oxyde n'est perceptible dans ce domaine. L'apparition des facettes serait provoquée par l'existence d'un film d'oxygène chimisorbé capable de modifier l'énergie superficielle du métal.
- C - Domaine des surfaces spéculaires : l'atmosphère réductrice exclut dans ce domaine la présence de toute trace d'oxygène superficiel. Ce n'est que dans ce domaine que l'on peut considérer la surface comme réellement nue ou propre.

L'orientation des facettes observées par ces auteurs correspondent aux plans de densité maximum (plans (110), (100), (112)), les surfaces d'orientation générale (100) et (110) demeurant spéculaires.



Ces études montrent que le mécanisme d'interaction du chrome avec l'oxygène est complexe. C'est en tout cas un problème de surface. La technique que nous avons employée - la diffraction des électrons de faible énergie - nous semble particulièrement adaptée à une telle étude.



## CHAPITRE 2

### APPAREILLAGE ET METHODE EXPERIMENTALE

#### 2 - 1 - GENERALITES :

Les techniques utilisées dans cette étude font toutes appel à la diffraction d'électrons :

- *Electrons de basse énergie (0 - 500 v) au diffracteur d'électrons lents.*
- *Electrons de moyenne énergie (30 kV) au microscope à balayage.*
- *Electrons de grande énergie (100 kV) en microscopie haute résolution.*

Nous avons reproduit la répartition d'électrons rétrodiffusés suivant leur énergie (Figure 1).

On remarque sur cette courbe deux pics bien séparés :

- *Un pic assez large qui correspond aux électrons secondaires (électrons "Augers" et électrons secondaires "vrais"). Ce sont généralement eux qui sont utilisés en microscopie à balayage.*
- *Un pic étroit de même énergie que les électrons incidents ; ce sont les électrons diffusés élastiquement ; cette fraction - la moins importante du point de vue intensité - concourt à la formation du diagramme de diffraction d'électrons lents.*
- *Entre ces deux pics, un fond continu provient des électrons inélastiques.*

Notre étude étant basée sur les résultats obtenus en diffraction de faible énergie, nous décrirons le diffracteur utilisé à cet effet.



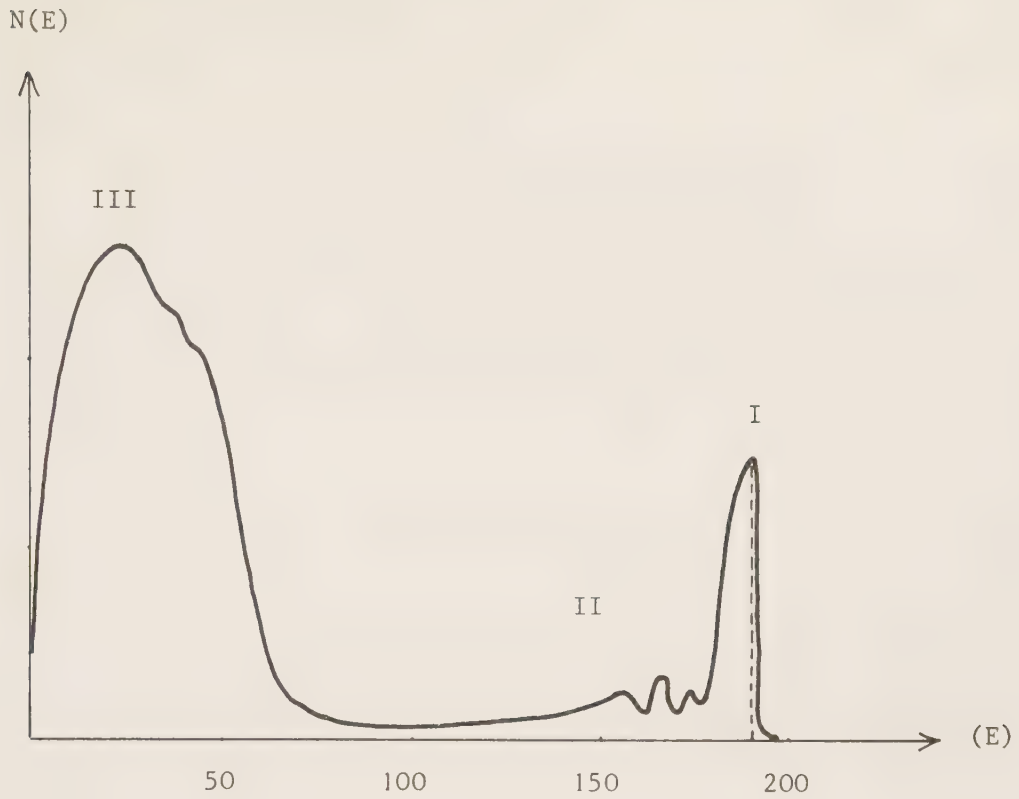


Figure 1 : Répartition spectrale des électrons rétrodiffusés (17)  
(Electrons incidents de 190 eV).

- I    Electrons réfléchis élastiquement.
- II  Electrons inélastiques. La courbe présente des pics de "pertes d'énergie caractéristiques".
- III Electrons secondaires. Les variations de pente de la courbe correspondent aux électrons "Augers".



## 2 - 2 - DESCRIPTION DU DIFFRACTEUR D'ELECTRONS LENTS :

Cet appareil a été réalisé à Strasbourg dans le Laboratoire du Professeur GOLDSZTAUB. Il a reçu depuis de nombreuses modifications et améliorations effectuées par ROBERT Daniel (18) (Thèse Docteur Ingénieur 1971).

### 2 - 2 - 1 - Optique électronique :

La figure 2 montre la constitution du canon à électrons lents : le faisceau d'électrons émis par le filament de tungstène est contrôlé par le Whelnet. Un système de trois électrodes permet la focalisation de ce faisceau. On obtient sur l'échantillon un impact de 1 mm de diamètre environ (réglage par ajustement des tensions des électrodes).

Le cristal et la première grille (la plus proche de l'échantillon) sont portés au même potentiel zéro : les électrons diffractés peuvent ainsi se déplacer dans un espace équipotentiel.

Le rôle de la seconde grille est d'éliminer les électrons inélastiques. Les électrons élastiques, ainsi filtrés, sont post-accélérés par une tension de 9 kV appliquée à l'écran fluorescent qui sera alors impressionné.

L'observation du diagramme se fait par un hublot.

### 2 - 2 - 2 - Porte échantillon :

Un manipulateur Varian permet le déplacement du cristal placé sur un support en tantale (rotation, translations verticale et horizontale).

Deux passages sont utilisés pour le chauffage de l'échantillon par effet Joule, deux autres pour le thermocouple (Pt - Pt Rhodié ou Cuivre - Constantan pour les basses températures).



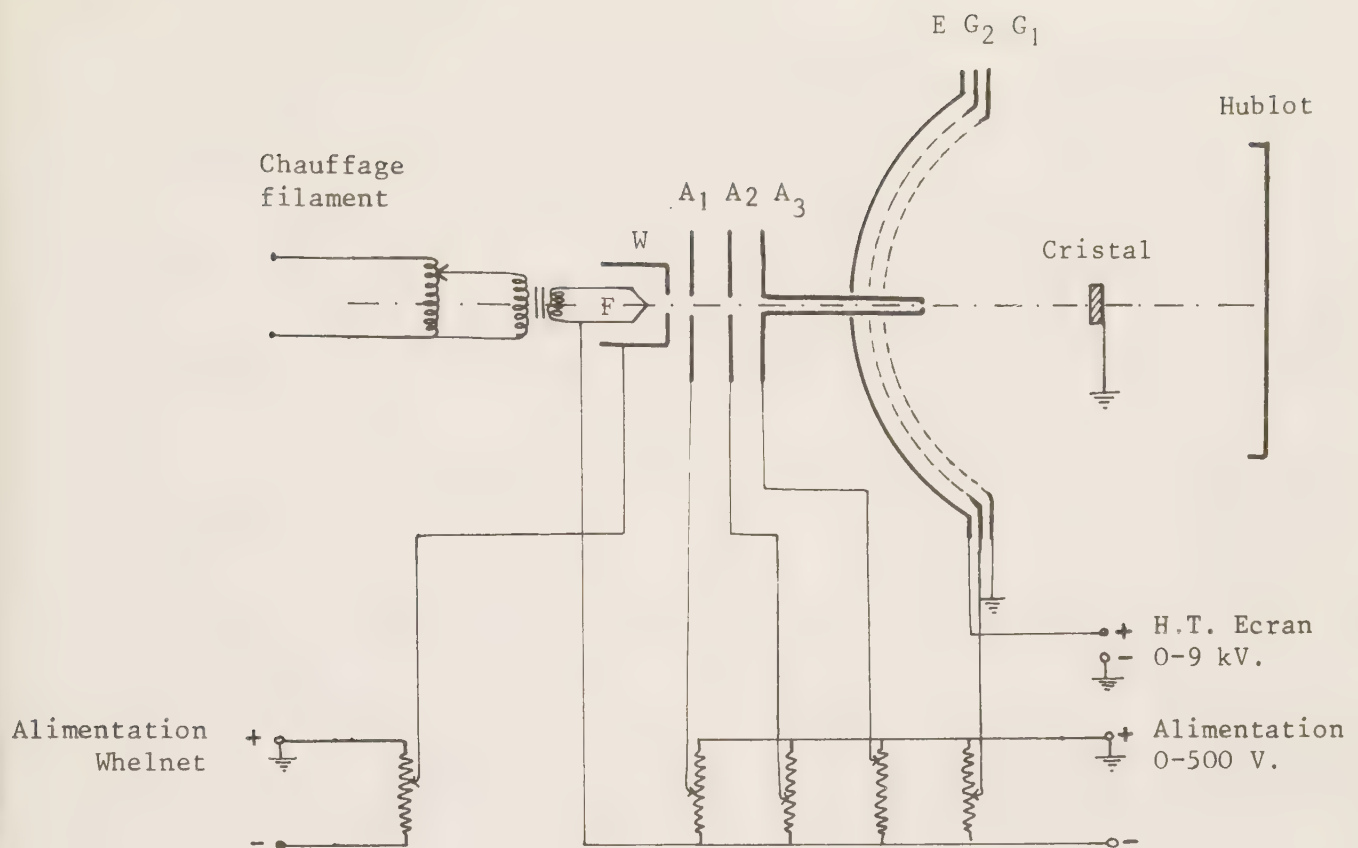


Figure 2 : Schéma de l'optique électronique.

F : Filament.

W : Whelnet.

A<sub>1</sub> : Anode d'accélération.

A<sub>2</sub> : Anode de focalisation.

A<sub>3</sub> : Troisième Anode généralement portée au potentiel de la masse.

E : Ecran fluorescent.

G<sub>1</sub> : Grille portée au potentiel de la masse.

G<sub>2</sub> : Grille filtre.



Les basses températures sont obtenues par une circulation dans un serpentín en inox d'azote gazeux refroidi dans l'air liquide. On peut ainsi descendre jusqu'à  $-120^{\circ}\text{C}$  en faisant varier le débit d'azote.

#### 2 - 2 - 3 - Production du vide et rampe d'introduction de gaz :

Le vide primaire est fait à l'aide de pompes à adsorption à zéolithe : la présence d'hydrocarbure est ainsi évitée.

L'ultra-vide est assuré par une pompe ionique à titane de 300 l/sec.

Après étuvage, nous obtenons un vide de l'ordre de  $10^{-9}$  Torr dans l'enceinte.

Une microfuite réglable permet de faire varier la composition de l'atmosphère entourant le cristal. Des gaz purs (Argon, oxygène, hydrogène) peuvent ainsi être injectés dans la chambre de diffraction.

Un analyseur de gaz résiduels (type E AI) permet la vérification de la composition de l'atmosphère.

#### 2 - 2 - 4 - Canon à ions :

Il est nécessaire pour la production de la surface propre : des ions Argon sont envoyés sur la surface qui se trouve alors décapée de ses contaminants.

Un canon à symétrie axiale a été utilisé, sa construction répondant à des exigences précises :

- Il doit permettre des observations rapides après chaque entrée de gaz donc fonctionner à basse pression.
- Le faisceau ionique doit être assez large pour agir sur toute la surface de l'échantillon.
- La géométrie du diffracteur exigeait qu'il soit de dimensions réduites.



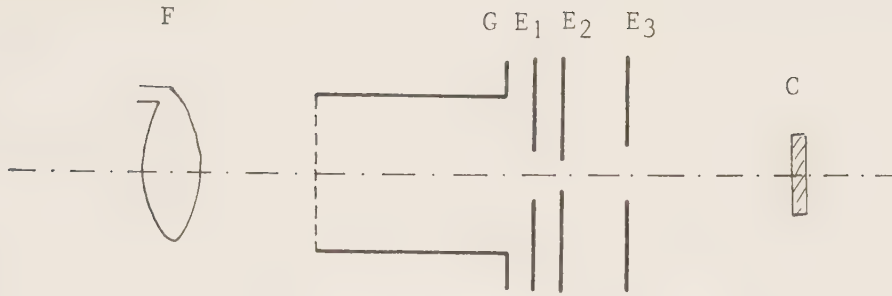


Figure 3 : schéma du canon à ions.

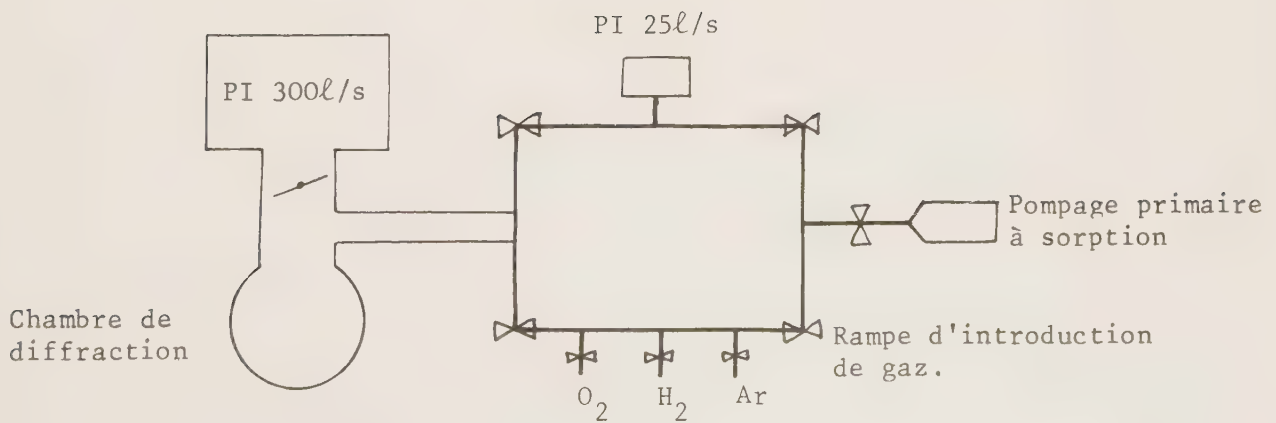
F : Filament.

G : Grille portée à un potentiel variable de 0 à + 300 V.

E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> : Electrodes portées à un potentiel variable de 0 à - 300 V, permettant l'extraction et la focalisation des ions.

E<sub>3</sub> : Electrode généralement mise au potentiel de la masse.

C : Echantillon pouvant être porté à un potentiel négatif (de 0 à - 300 V).



Synoptique de l'installation.



La constitution du canon est schématisée par la figure 3. Les électrons émis par le filament - celui-ci n'est pas en vue directe de l'échantillon afin d'éviter une contamination éventuelle par le tungstène - sont accélérés par l'anode 1. Les tensions de cette anode et des électrodes 2 et 3 peuvent être réglées de telle façon que seuls les atomes ionisés sortent accélérés du canon. Ils viennent frapper l'échantillon qui peut être porté à un potentiel négatif.

Le canon ainsi réalisé permet d'obtenir un faisceau ionique de  $20 \mu\text{A}$  à  $10^{-7}$  Torr.



## CHAPITRE 3

### INTERPRETATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION

Une théorie de la diffraction des électrons lents ne peut qu'être dynamique : l'onde diffractée par un atome donné dépend des ondes diffractées par les autres atomes. La théorie cinématique se révèle insuffisante, notamment pour l'interprétation des variations de l'intensité des faisceaux réfléchis en fonction de l'énergie des électrons du faisceau incident.

#### 3 - 1 - INTERPRETATION GEOMETRIQUE DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION :

Les diagrammes de diffraction électronique peuvent être interprétés simplement à l'aide du réseau réciproque et de la sphère de réflexion (ou sphère d'Ewald).

##### 3 - 1 - 1 - Facteur de forme :

L'onde totale diffusée par tous les atomes d'un cristal est proportionnelle à deux facteurs :

$$\psi \sim E \cdot G$$

- Le facteur de structure E : il dépend de la position (définie par les coefficients  $i_1, i_2, i_3$ ) des atomes dans la maille élémentaire.

$$E = \sum_i f_i \exp \left| - 2\pi i (i_1 g_1 + i_2 g_2 + i_3 g_3) \right|$$

- Le facteur de forme G : il dépend de la dimension du cristal, plus précisément de la forme du volume diffractant.

$$G = \sum_m \exp \left| - 2\pi i (m_1 g_1 + m_2 g_2 + m_3 g_3) \right|$$

la somme porte sur toutes les mailles contenues dans le cristal.



$g_1, g_2$  et  $g_3$  sont les composantes du vecteur :

$\vec{g} = g_1 \vec{A}^* + g_2 \vec{B}^* + g_3 \vec{C}^*$  du réseau réciproque, le réseau direct étant défini par les trois vecteurs  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ .

L'intensité de l'onde diffractée est :

$$I = \psi \cdot \psi^* \sim |E|^2 \cdot |G|^2$$

La fonction  $|G|^2$  est maximum pour  $g_1, g_2, g_3$  entiers, c'est-à-dire quand on se trouve à un noeud du réseau réciproque.

### 3 - 1 - 2 - Réseau réciproque. Influence de la dimension du volume diffractant :

Soit un cristal de forme parallélépipédique de dimensions :  $(N_1 - 1) a, (N_2 - 1) b$  et  $(N_3 - 1) c$ . Dans la sommation précédente,  $m_1$  va varier de 1 à  $N_1$  ( $m_2$  et  $m_3$  variant de façon similaire).

Le facteur de forme s'écrit :

$$G = \prod_{j=1,2,3} \exp \left[ \pi i (N_j - 1) g_j \right] \frac{\sin \pi N_j g_j}{\sin \pi g_j}$$

et :

$$|G|^2 = \prod_{j=1,2,3} \frac{\sin^2 \pi N_j g_j}{\sin^2 \pi g_j}$$

la fonction  $|G|^2 = f(\pi N g)$  présente des maxima ; la largeur des pics - en relation avec le domaine de réflexion et l'allure des tâches de diffraction - est inversement proportionnelle à  $N$ .



a) Diffraction par un volume : (Voir figure 4a)

Si  $N_1$ ,  $N_2$  et  $N_3$  sont grands, les pics de la fonction  $|G|^2 = f(\pi N g)$  seront très fins, ce qui correspond à un domaine de réflexion très étroit. La fonction  $|G|^2$  est nulle sauf pour des coefficients  $g$  entiers, c'est-à-dire aux noeuds du réseau réciproque. Le spot de diffraction sera alors très fin.

Pour un volume diffractant parallélépipédique, le réseau réciproque sera un ensemble de points. C'est le cas de la diffraction d'électrons rapides. Le chrome ayant une structure cubique centrée, le facteur de structure nous impose la condition d'extinction :

$$h + k + \ell = 2n + 1$$

des noeuds  $(h \ k \ \ell)$  du réseau réciproque.

Le réseau réciproque aura donc la structure cubique faces centrées de paramètres :

$$2 A^* = \frac{2}{a}, \quad 2 B^* = \frac{2}{b}, \quad 2 C^* = \frac{2}{c}.$$

$$(a = b = c = 2,89 \text{ \AA}).$$

b) Diffraction par un plan : (Voir figure 4b)

Si  $N_3 \ll N_1$  et  $N_2$ , le domaine de réflexion est très élargi dans la direction correspondante. La fonction :

$$G^2 = f(\pi N_3 g_3)$$

est pratiquement constante. Le réseau réciproque d'un plan de paramètre  $(\vec{a}, \vec{b})$  sera donc une famille de droites parallèles perpendiculaires au plan de base (001) du réseau réciproque précédent.

Les droites sont équidistantes d'une longueur  $A^* = \frac{1}{a}$  et sont notées avec deux indices  $(h \ k)$ .

C'est le cas de la diffraction d'électrons de très faible énergie.

c) Volume diffractant intermédiaire : (Voir figure 4c)

Si  $N_3 < N_2$  et  $N_1$ , le volume diffractant sera une plaquette. La tâche de diffraction se trouve allongée ; c'est le cas de la diffraction des électrons lents ou des électrons rapides par réflexion où on observe un cliché présentant des traînées. Le réseau réciproque est alors un compromis des deux réseaux précédents.



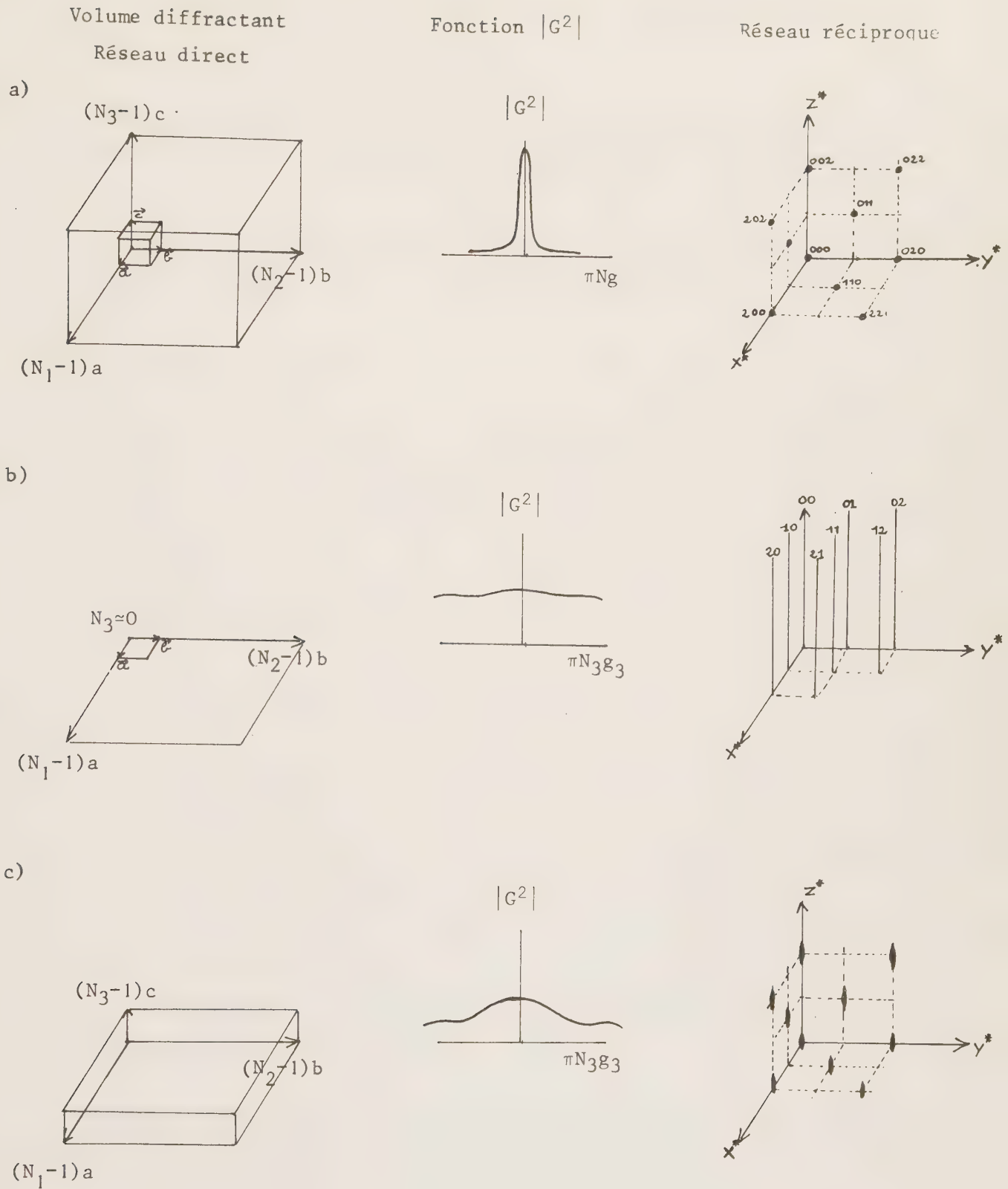


Figure 4 : Influence de la dimension du volume diffractant  
sur l'allure du réseau réciproque.



### 3 - 1 - 3 - Sphère de réflexion et indexation des points de diffraction :

La sphère de réflexion est un moyen géométrique qui permet l'indexation des points de diffraction ; elle vérifie la relation de Bragg.

La sphère a pour rayon  $R = \frac{1}{\lambda}$ ,  $\lambda$  étant la longueur d'onde des électrons incidents accélérés par un potentiel  $V$  ; nous connaissons la relation  $\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}$ .

#### a) Diffraction d'électrons lents :

Pour un faisceau d'électrons incidents perpendiculaire au plan du cristal, nous pouvons représenter la sphère de réflexion et le réseau réciproque composé de droites parallèles (voir figure 5a).

Les intersections de la sphère avec les droites donnent les directions des rayons diffractés.

On observe donc sur l'écran fluorescent, un diagramme, reflet (agrandi et déformé) du réseau réciproque.

#### b) Diffraction d'électrons rapides :

Dans ce cas, le réseau réciproque est un réseau de points et le rayon de la sphère d'Ewald est très grand.

On pourra alors assimiler la sphère à son plan tangent (au point de tangence de la sphère avec un plan du réseau réciproque). On observera donc un diagramme correspondant à ce plan du réseau réciproque.

Si l'on fait intervenir la géométrie du diffracteur (voir figure 5b) (distance préparation - écran =  $L$ ), une relation simple donne les distances interéticulaires en fonction des distances mesurées sur l'écran ou une plaque sensible :  $d_{hkl} = \frac{L\lambda}{r}$ .

Remarque : En diffraction électronique par réflexion, un monocristal bien poli ayant une surface rigoureusement plane donnera dans ces conditions un cliché présentant des traînées ; ceci est dû à la faible pénétration des électrons perpendiculairement à la surface. Si la surface présente des aspérités, on aura un diagramme de points correspondant à une diffraction par transmission à travers ces irrégularités.



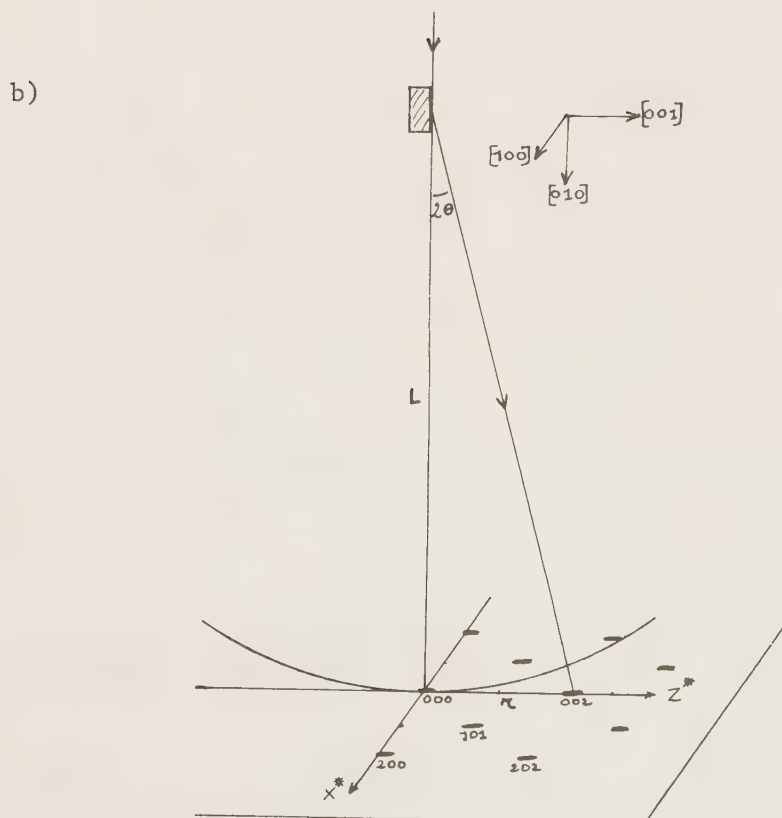
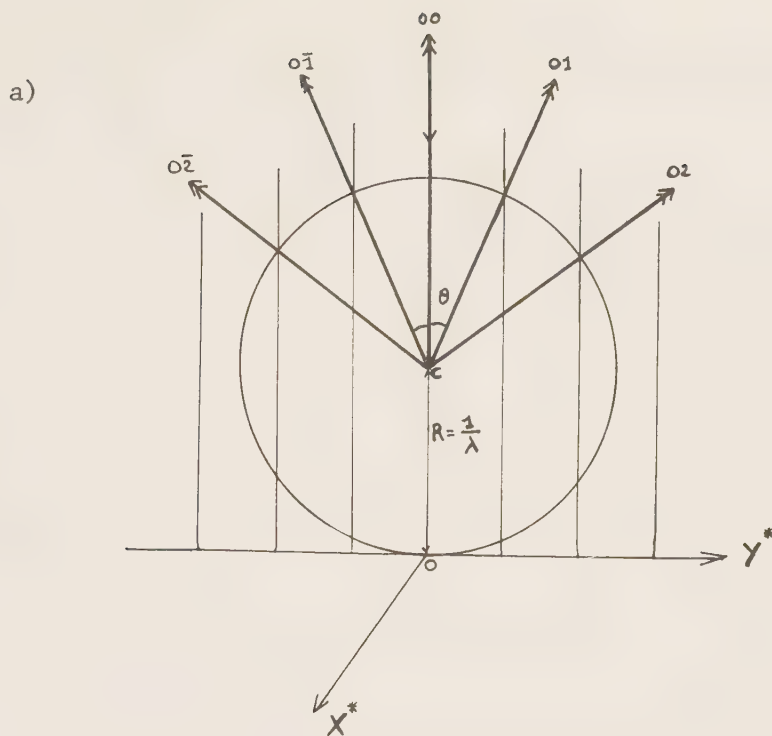


Figure 5 : Indexation des points de diffraction.

a) Diffraction d'électrons lents.

b) Diffraction d'électrons rapides par réflexion.



### 3 - 2 - PROBLEME DES INTENSITES DES TACHES DE DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS

COURBE I = f (V) :

Si l'interprétation géométrique vue précédemment renseigne sur les paramètres de surface, elle ne donne aucune information sur l'arrangement des atomes dans la direction normale à la surface du monocristal.

L'analyse des déplacements des atomes suivant cette direction ne peut provenir que de l'étude des intensités diffractées. Il faut en plus disposer d'une théorie satisfaisante pour accorder les résultats expérimentaux à un modèle physique.

#### 3 - 2 - 1 - Théorie élémentaire :

Elle peut donner dans certains cas, certaines indications sur l'arrangement des atomes suivant la direction perpendiculaire à la surface; elle donne les valeurs du potentiel pour lesquelles l'intensité diffractée sera maximum.

Supposons une surface propre, présentant un plan réticulaire du cristal, sur laquelle tombe un faisceau d'électrons sous une incidence normale. Soient  $D_{hk}$  la distance entre deux rangées d'atomes à la surface du cristal,  $d$  la distance entre couches successives,  $\mu_{D_{hk}}$  le décalage entre une rangée superficielle et la rangée correspondante de la deuxième couche d'atomes (voir figure 6a).

Les paramètres  $D_{hk}$  et  $\mu$  auront des valeurs différentes suivant la direction des rayons diffractés, c'est-à-dire suivant l'indice (hk) de la tâche observée.

Ainsi pour une face (100) d'un cubique centré (cas du chrome), on aura les valeurs suivantes :

| hk       | 10  | 01  | 11                    |
|----------|-----|-----|-----------------------|
| $D_{hk}$ | a   | a   | $\frac{a\sqrt{2}}{2}$ |
| $\mu$    | 1/2 | 1/2 | 0                     |
| d        | a/2 | a/2 | a/2                   |



Ecrivons la condition d'interférence :  $\delta = n \lambda$ .

$$\delta = CB + BD - AE = d + \frac{d}{\cos\theta} - (\mu D + dtg\theta) \sin \theta = d (1 + \cos\theta) - \mu D \sin \theta$$

en combinant les relations suivantes :

$$d (1 + \cos\theta) - \mu D \sin \theta = n\lambda$$

$$D \sin \theta = \lambda$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}$$

on arrive à la relation :

$$V = 37,5 \left( \frac{(n + \mu)^2 + \frac{d^2}{D^2}}{d (n + \mu)} \right)^2$$

- . Cette formule serait applicable en toute rigueur si la diffraction se faisait à partir de plans superficiels décalés d'une marche de hauteur égale à  $d$  (voir figure 6b).
- . Si il y a pénétration des électrons à l'intérieur du cristal, il faut faire intervenir le potentiel interne  $V_o$ .

- Lorsque l'interférence provient de rayons diffractés par des couches à l'intérieur du cristal, (voir figure 6c) il suffit d'utiliser la relation suivante :

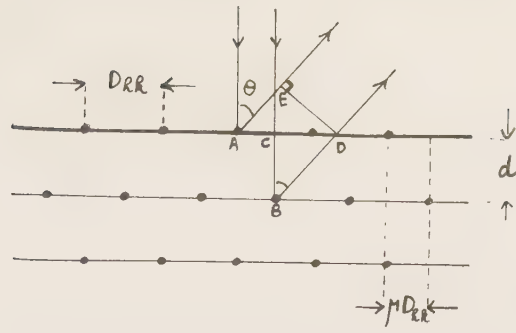
$$V = 37,5 \left( \frac{(n + \mu)^2 + \frac{a^2}{D^2}}{d (n + \mu)} \right)^2 - V_o$$

- Pour l'interférence de rayons diffractés par les atomes de surface avec des rayons diffractés par des couches atomiques sous jacentes (voir figure 6d), il faut considérer des longueurs d'onde différentes pour les électrons dans le cristal ( $\lambda_1$ ) et dans le vide ( $\lambda_2$ ). La condition d'interférence s'écrit :

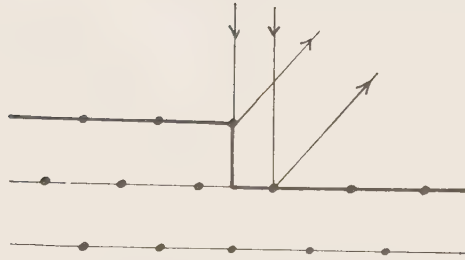
$$\frac{CB + BD}{\lambda_1} - \frac{AE}{\lambda_2} = n$$



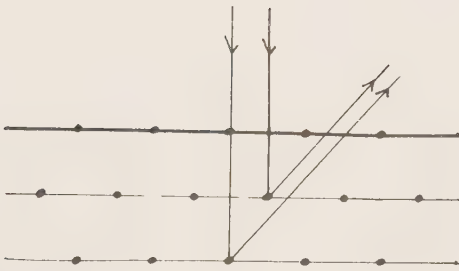
a)



b)



c)



d)

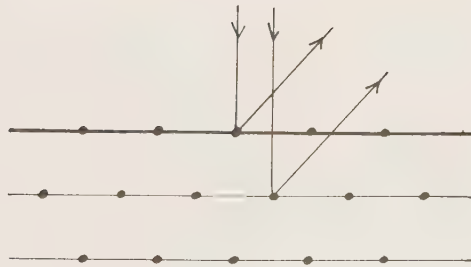


Figure 6 : Origine des rayons diffractés.



On obtient alors des résultats intermédiaires de ceux donnés par les deux premiers cas. Ce calcul, souvent appliqué, renseigne donc en première approximation sur l'origine des rayons diffractés :

- Si les maxima d'intensité des courbes  $I = f(V)$  correspondent avec les valeurs calculées, on se trouve dans le premier cas.
- S'il y a un décalage constant, on peut dire que les électrons sont diffractés par les couches intérieures. On tire dans ce cas le potentiel interne  $V_0$  égal au décalage des tensions.
- S'il n'y a pas de correspondance particulière, on se trouve dans le dernier cas. C'est celui que l'on rencontre le plus souvent et il faut faire intervenir alors une théorie plus complète.

### 3 - 2 - 2 - Théories dynamiques :

Les effets dynamiques en diffraction d'électrons lents ont été étudiés par de nombreux auteurs ; plusieurs modèles sont proposés utilisant diverses méthodes ou approximations.

L'accord entre la théorie et l'expérience est réalisé dans les meilleurs cas à 10 % près.

La difficulté réside dans le fait qu'il faut accorder deux critères :

- Réalité physique de la théorie.
- Simplicité relative des calculs.

On peut classer les théories proposées en trois groupes d'après leur type d'approche physique :

- a) Théorie dite à potentiel statique : (Heine (19), Bethe (20), Boudreaux (21), Capart (22)....)

Le cristal est considéré comme un ensemble parfait semi-infini, caractérisé par un potentiel triplement périodique jusqu'en surface. Nous voyons



tout de suite les inconvénients de ce modèle qui ne correspond pas à une représentation réaliste de la diffraction des électrons lents :

- *La surface supposée idéalement plane n'intervient pas dans les calculs comme une donnée fondamentale.*
- *Il n'y a aucune modulation du potentiel dans le cristal suivant la direction perpendiculaire à la surface.*

Cependant, ces théories nous permettent de bien comprendre l'origine physique des pics de reflectivité :

On peut déterminer par la connaissance de la structure de bandes les modes de propagation des électrons incidents dans le cristal ; il existe des gammes d'énergie pour lesquelles aucun mode ne peut se propager. On aura donc des réflectivités maximales pour des énergies des électrons se trouvant dans ces gammes.

- b) Théories de diffraction multiple : (Mac Rae (23, 24, 25), Kambe (26), Beeby (27))

L'onde totale diffusée est la somme de l'onde primaire incidente et des ondes émises par tous les atomes. L'onde émise par un atome dépend de l'onde effective qu'il reçoit ; l'onde effective (ou onde incidente) atteignant un atome A est la somme de l'onde primaire reçue et des ondes diffusées par tous les atomes autres que A.

Cette théorie est plus satisfaisante car on peut attribuer aux atomes de surface des pouvoirs diffusants différents de ceux des atomes sous jacents. D'autre part, le potentiel cristallin dépend de la coordonnée normale à la surface.

Ce modèle rend donc mieux compte de la réalité physique du mécanisme.

- c) Théories tenant compte des processus inélastiques : (Duke (26), Ducker(28))

D'après ces auteurs, les processus inélastiques sont d'une grande importance en diffraction d'électrons lents ; ils n'ont pas pour seul effet de limiter l'intensité des faisceaux diffractés mais agissent aussi sur la structure de ces faisceaux. Les interactions inélastiques ne sont plus traitées comme des perturbations à l'interaction entre les électrons incidents et les atomes du cristal, mais sont introduites dans les calculs comme données fondamentales. Alors que dans les autres modèles, on tenait



compte des processus inélastiques par l'adjonction d'un terme imaginaire au potentiel cristallin.

D'après Duke et Tucker, il ne faut pas considérer les électrons indépendants et leur comportement ne peut pas être décrit par la fonction d'onde d'un seul électron. Il faut tenir compte dans les calculs, en plus de l'énergie cinétique des électrons et leur énergie d'interaction avec les atomes du cristal, de leur énergie d'interaction mutuelle.

Cette théorie, qui tient explicitement compte de la faible pénétration des électrons lents à l'intérieur du solide, semble donner à l'heure actuelle les meilleurs résultats.



## CHAPITRE 4

### RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LA FACE (100) DE CHROME

#### 4 - 1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS - NETTOYAGE DE LA SURFACE :

Les échantillons de forme cylindrique proviennent de la société Metals Research. Ils sont livrés avec une désorientation maximale de  $\pm 2^\circ$  par rapport au plan cristallographique idéal.

Après polissage mécanique, les monocristaux subissent un polissage électrolytique dans une solution d'acide perchlorique et d'acide acétique. Une vérification de l'orientation des cristaux ainsi polis peut être effectuée sur le diffractographe Siemens.

Le cristal est ensuite mis sous vide dans le diffracteur. La pompe ionique assure un vide de  $10^{-9}$  Torr après étuvage de l'enceinte. Le nettoyage de la surface se poursuit sous un tel vide suivant différentes méthodes :

- La plus simple consiste à chauffer l'échantillon ; ces premiers traitements thermiques font diffuser les impuretés incluses dans la masse du cristal vers la surface qui peuvent être alors désorbées.
- L'utilisation du canon à ions est généralement nécessaire pour obtenir la surface propre. Le bombardement à l'argon décape le cristal de ses contaminants superficiels que le traitement thermique n'avait pas enlevés.
- Suivant la réactivité du produit étudié, certaines méthodes spéciales peuvent être appliquées.  
Ainsi pour le chrome qui a une grande affinité pour l'oxygène, il est prudent de chauffer le cristal sous hydrogène. L'élimination du carbone peut se faire par introduction d'oxygène sur le cristal chaud suivie d'une réduction par l'hydrogène.



Nous pouvons alors obtenir, après ces opérations de nettoyage, le diagramme de diffraction correspondant à la surface propre.

Remarque : Nous dirons que la surface est "propre" lorsque le diagramme observé correspond à la périodicité superficielle des atomes de chrome.

En fait, le seul examen du diagramme n'est pas une preuve exacte de la propreté de la surface, une phase adsorbée pouvant très bien avoir la même périodicité que le substrat ; une analyse des intensités des tâches et la spectroscopie des électrons Auger donnent des renseignements précieux dans ce cas.

#### 4 - 2 - ETUDE PAR DIFFRACTION D'ELECTRONS DE FAIBLE ENERGIE :

##### 4 - 2 - 1 - Obtention de la surface propre :

La face (100) diffracte facilement après traitement thermique pendant quelques minutes vers 700°C. La structure (1 x 1) n'est pas obtenue directement.

Le diagramme observé en première diffraction est attribué à un contaminant (soufre ou carbone) ; cette impureté aurait diffusé de la masse du cristal vers la surface au cours du chauffage. Ce diagramme n'a jamais été obtenu par la suite.

Il peut s'interpréter de la façon suivante :

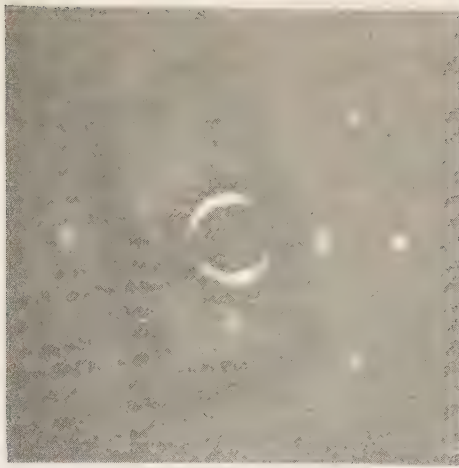
$\vec{a}$  et  $\vec{b}$  étant les paramètres de la maille carrée du chrome, la présence de domaines à 90° de périodicité

$$\left( \begin{array}{l} \vec{x} = \vec{a} + \vec{b} \\ \vec{y} = -\vec{a} + 2\vec{b} \end{array} \right. \quad \text{ou} \quad \left( \begin{array}{l} \vec{x}' = -\vec{a} + \vec{b} \\ \vec{y}' = -2\vec{a} - \vec{b} \end{array} \right.$$

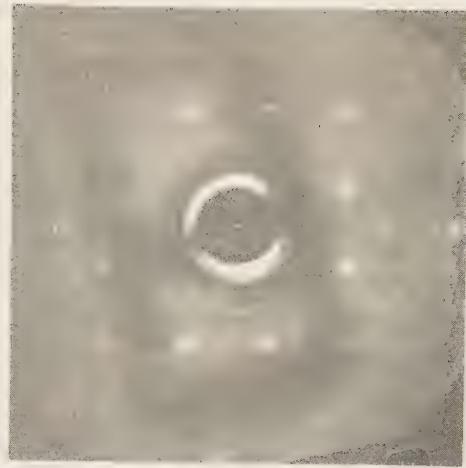
explique bien le cliché obtenu.

Les deux domaines étant équivalents, ils peuvent se former avec autant de probabilité ; il est donc logique de considérer leurs formations.

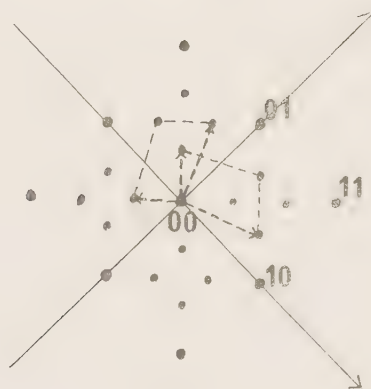




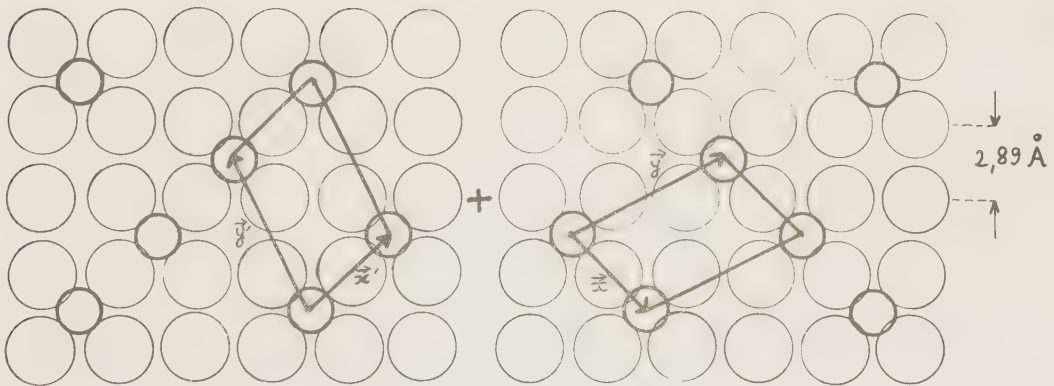
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 7 : Structure obtenue à la suite du premier traitement thermique de la face (100).

a) Diagramme à 98 V.

b) Diagramme à 138 V.

c) Réseau réciproque.

d) Structure superficielle proposée.



Si nous admettons que l'impureté se place dans les lacunes octaédriques, on peut donner une représentation de la structure superficielle (Figure 7).

Un bombardement à l'argon suivi d'un chauffage modéré fait disparaître ce diagramme et nous obtenons celui correspondant à la structure classique C (2 x 2) (maille superficielle centrée de paramètres doubles); un bombardement ionique d'une plus longue durée donne finalement le diagramme (1 x 1) de la surface propre (Figure 8).

#### 4 - 2 - 2 - Adsorption d'oxygène :

La surface étant propre, nous introduisons l'oxygène dans l'enceinte par la fuite réglable jusqu'à une pression de  $10^{-7}$  Torr.

La structure superficielle d'adsorption ainsi provoquée est la structure Cr C (2 x 2) O (Figure 9).

On peut supposer que les atomes d'oxygène se placent préférentiellement dans les lacunes octaédriques ouvertes en surface, un site sur deux étant occupé.

Nous ne remarquons pas de "faceting" de la surface en chauffant le cristal sous pression partielle d'oxygène (ce qui n'est pas le cas pour la face (110) comme nous le verrons ultérieurement).

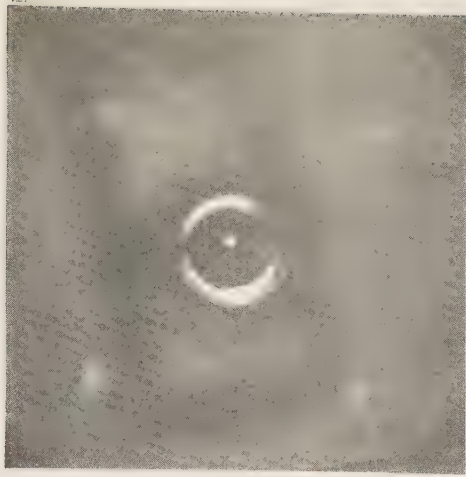
Le diagramme (1 x 1) est réobtenu par simple traitement thermique sous hydrogène ou par bombardement à l'argon.

Cette manipulation d'adsorption et de désorption de l'oxygène est reproductible sous les conditions énoncées.

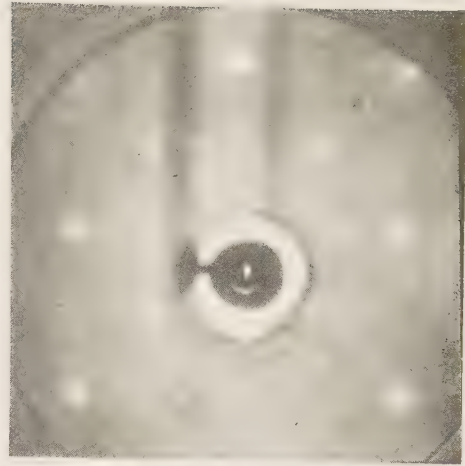
#### 4 - 2 - 3 - Oxydation de la surface :

Un recuit du cristal à 400° environ sous une plus haute pression partielle d'oxygène ( $10^{-6}$  Torr) ne permet plus l'observation de la structure C (2 x 2) précédente ; le fond continu sur l'écran devient important et le

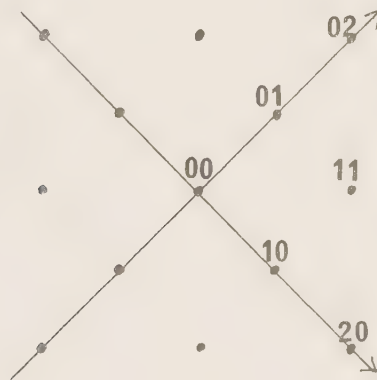




(a)



(b)



(c)

Figure 8 : Surface (100) propre

a) Diagramme à 98 V.

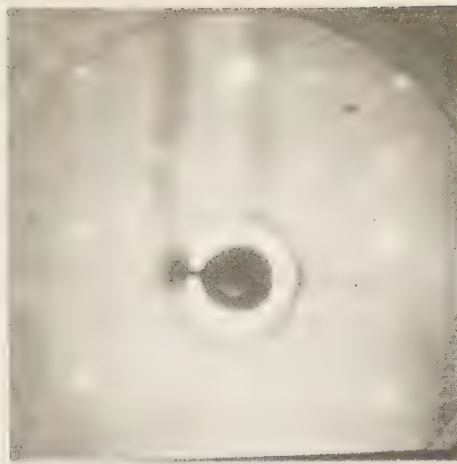
b) Diagramme à 175 V.

c) Indexation des points de diffraction.

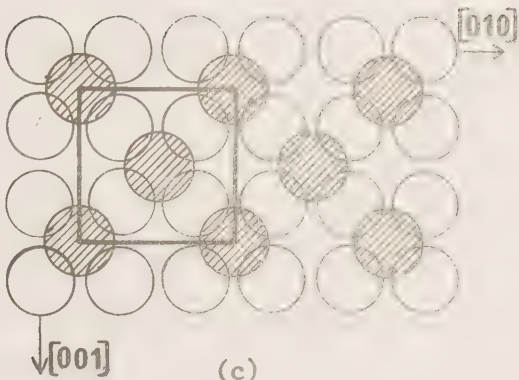
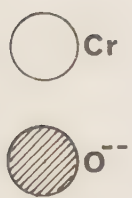




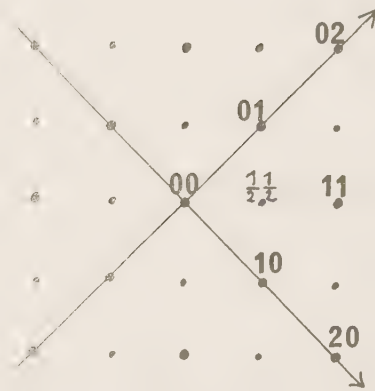
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 9 : Structure Cr (100) C(2x2) O.

- a) Diagramme à 138 V.
- b) Diagramme à 175 V.
- c) Modèle proposé.
- d) Indexation des points de diffraction.



Figure 10 : Diagramme de diffraction d'électrons rapides de l'oxyde chromique polycristallin formé sur la face (100).



retour à la surface propre est très difficile : nous avons essayé un traitement à haute température ( $> 1000^{\circ}\text{C}$ ) sous vide ( $10^{-9}$  Torr) ; puis sous pression d'hydrogène ( $10^{-6}$  Torr) sans succès.

Un bombardement à l'argon suivi du chauffage de l'échantillon (ce cycle étant répété plusieurs fois) fait réapparaître quelques points de diffraction du chrome, d'intensité très faible observables seulement à une tension relativement élevée (300 V). Un bombardement aux protons, comme une oxydation plus poussée ne font pas évoluer le diagramme de diffraction.

Nous sommes donc en présence d'une phase superficielle très stable.

#### 4 - 3 - OBSERVATION PAR DIFFRACTION D'ELECTRONS RAPIDES :

Le cristal précédent est étudié par diffraction d'électrons rapides. Les clichés observés correspondent à un diagramme d'oxyde chromique  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  rhomboédrique polycristallin (Figure 10).

L'oxyde se présente donc en cristallites très petits , sans orientation particulière, ce qui explique le fond continu observé en diffraction d'électrons de faible énergie.

#### 4 - 4 - CONCLUSION :

Les résultats précédents permettent d'établir le mécanisme d'oxydation de la surface propre (100) :

- Les atomes d'oxygène se chimisorbent à la surface dans les sites de coordination maximale. Nous observons alors la structure :  $\text{Cr C (2 x 2) O}$ . La distribution régulière des atomes adsorbés (un site sur deux est occupé) à la surface est compatible avec l'existence de forces répulsives entre les atomes d'oxygène adsorbés qui doivent donc se trouver dans l'état ionisé  $\text{O}^{--}$ . De plus, la dimension de l'ion  $\text{O}^{--}$  s'accorde bien avec la place offerte par le site d'adsorption.
- Une plus grande exposition de la surface à l'oxygène provoque le phénomène de nucléation : des ions  $\text{Cr}^{3+}$  viennent s'insérer entre les ions  $\text{O}^{--}$  dans



la couche superficielle ; ces ions se placent suivant une organisation semblable à celle de l'oxyde rhomboédrique  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Nous devons admettre la formation de germes d'oxyde désordonnés, sans relation d'orientation avec le substrat pour rendre compte du fond continu observé en diffraction d'électrons lents.

Haque et Farnsworth (11) ont expliqué ce fond continu en admettant la formation d'une phase amorphe de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  également très stable (un bombardement ionique très sévère (1000V) était nécessaire pour le retour à la surface propre). L'observation en diffraction d'électrons rapides a montré qu'un film d'oxyde chromique rhomboédrique  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  polycristallin peut également expliquer ce comportement.



## CHAPITRE 5

### RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LA FACE (110)

#### 5 - 1 - OBSERVATION PAR DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS :

##### 5 - 1 - 1 - Description de la surface propre :

La face (110) est le plan le plus dense dans la structure cubique centrée. Elle apparaît également beaucoup plus réactive vis à vis de l'oxygène que la face (100) du chrome.

La surface propre s'obtient difficilement, le fond continu sur l'écran étant important. Nous arrivons cependant à l'observer après plusieurs bombardements de la surface par des ions argon et recuits sous pression partielle d'hydrogène (1000°C environ à  $10^{-6}$  Torr  $H_2$ ) (Figure 11).

##### 5 - 1 - 2 - "Faceting" de la surface :

Le diagramme correspondant à la surface propre évolue lorsqu'on chauffe l'échantillon à 400°C environ en présence d'oxygène ( $10^{-7}$  Torr  $O_2$ ). Nous observons des taches élargies formant des traînées suivant la direction  $[01]^*$  du réseau réciproque bidimensionnel.

Deux hypothèses peuvent expliquer ce comportement :

- a) L'oxygène adsorbé en surface ne resterait pas localisé dans les sites d'adsorption mais subirait un mouvement de translation parallèle à la rangée  $[1\bar{1}0]$ . Le désordre linéaire suivant cette direction serait responsable des traînées observées.
- b) La présence d'oxygène à la surface du chrome peut abaisser l'énergie superficielle du métal et conduire à un nouveau profil d'équilibre. Il se formerait alors des microfacettes ordonnées en surface.



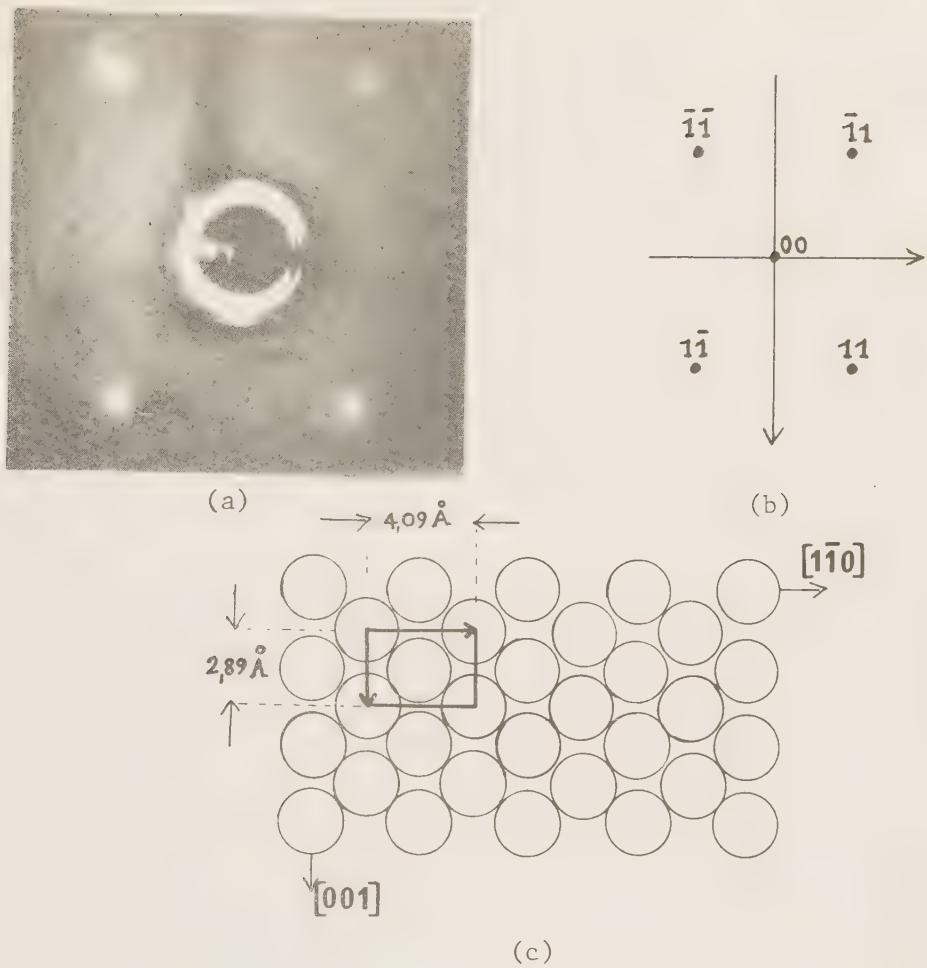


Figure 11 : Face (110) propre.

a) Diagramme à 116 V.

b) Indexation des points de diffraction.

c) Modèle représentant la surface.



Nous retiendrons cette dernière explication justifiée par les faits suivants :

Si l'on tourne le cristal de  $\pm 45^\circ$  par rapport au faisceau incident, la direction de ce faisceau étant alors parallèle à la direction  $[100]$  ou  $[010]$  du chrome, nous observons un diagramme à symétrie carrée correspondant à la face (100).

Nous avons remarqué qu'une surface polie mécaniquement seulement permet une observation plus facile de ce phénomène, les facettes devant être plus larges (figure 12a). Dans ce cas, le "faceting" se manifeste de façon caractéristique : lorsque nous faisons varier l'énergie des électrons incidents, les taches spéculaires demeurent en position, alors que les taches de diffraction dues aux facettes se déplacent anormalement en balayant la direction  $[01]^*$ .

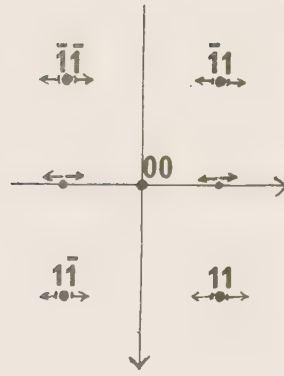
Le "faceting" apparaît de façon moins évidente sur une surface ayant subie le polissage mécanique et électrolytique. Le diagramme observé est alors fait de traînées (Figure 12b), les facettes dans ce cas devant être de dimensions beaucoup plus réduites.

La formation de telles microfacettes a souvent été remarquée; elles correspondent généralement à un plan plus dense que le plan étudié. Ce n'est pas le cas ici : la surface (110) donne des facettes (100) - plan moins dense que le précédent - alors qu'une surface orientée suivant le plan (100) ne donne lieu à aucun "faceting". Ceci peut être expliqué par la réactivité de la face (110) vis à vis de l'oxygène bien plus grande.

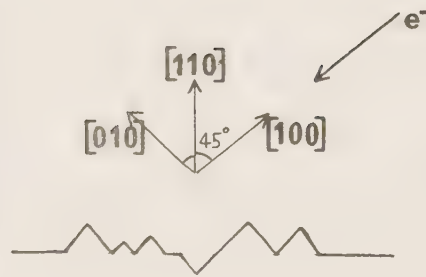
Ce fait a déjà été observé par Grant et Haas (12).

Remarque : Le mode de chauffage pouvant, d'après certains auteurs (Stranski (29), Moore et Hondros (30) (31)), avoir une influence sur la formation des facettes, précisons que le cristal est chauffé par effet Joule avec du courant alternatif. D'autre part, la disposition de l'échantillon sur le support de tantale fait qu'il est plutôt chauffé par la dissipation des calories provenant du support que par effet Joule dans sa résistance propre.





(a)



(b)

Figure 12 : "Faceting" de la surface.

- a) Taches spéculaires et taches supplémentaires ( $V = 116 \text{ V}$ ).  
Facettes (100). Cristal tourné de  $45^\circ$  ( $V = 142 \text{ V}$ ).
- b) Observation de traînées. Diagramme à  $121 \text{ V}$ .



*L'uniformité de la température à la surface de l'échantillon doit être pratiquement réalisée dans ces conditions.*

Ce diagramme est stable. Le retour à la surface propre ne peut se faire qu'en traitant l'échantillon à température élevée (900°C) en milieu réducteur ( $10^{-6}$  Torr  $H_2$ ).

5 - 1 - 3 - Structure d'adsorption Cr (3 x 1) O :

Une exposition sous une pression de  $10^{-6}$  Torr  $O_2$  de l'échantillon porté à une température de 500°C environ conduit à un diagramme présentant à la fois les traînées de diffusion et des taches de diffraction. On ne l'observe pas sur toute la surface mais par endroits seulement, le diagramme provenant des plages adjacentes étant le précédent.

Les taches de diffraction correspondent à une structure Cr (3 x 1)O: la maille superficielle a un paramètre triple de celui du chrome dans la direction  $[001]$ , le paramètre suivant la direction  $[1\bar{1}0]$  étant inchangé.

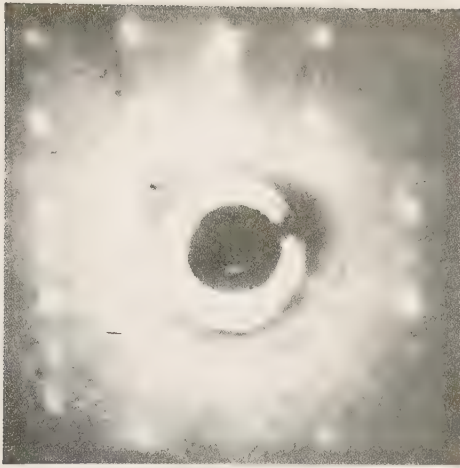
Le diagramme obtenu (Figure 13) laisse supposer que les domaines à structure Cr (3 x 1) O sont suffisamment petits pour que la diffraction des électrons se fasse simultanément sur deux régions de structure différente (domaine où le cristal présente des facettes et domaine à structure (3 x 1) O).

Les microfacettes tendent donc à disparaître dans un milieu suffisamment oxydant au profit de domaines où nous avons identifié la structure d'adsorption Cr (3 x 1) O.

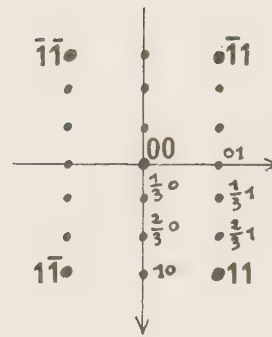
5 - 1 - 4 - Structure Cr C (3 x 1) :

Un traitement à température plus élevée (700°C) sous une pression partielle de  $10^{-6}$  Torr  $O_2$  donne un nouveau diagramme. Les traînées ont complètement disparu et nous observons des taches de diffraction correspondant à une structure C (3 x 1) : même maille que la précédente mais centrée. Le diagramme s'observe sur toute la surface de l'échantillon (Figure 14).

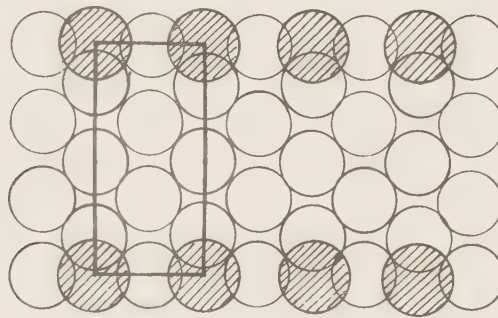




(a)



(b)



(c)

Figure 13 : Structure Cr (110) (3 x 1) 0.

a) Diagramme à 146 V.

b) Réseau réciproque et indexation des points de diffraction.

c) Modèle proposé.



Les taches de diffraction sont élargies suivant la direction  $[01]^*$  du réseau réciproque bidimensionnel indiquant un désordre linéaire suivant la direction  $[1\bar{1}0]$ . Nous expliquerons ultérieurement cette structure en tenant compte des résultats obtenus dans la manipulation suivante .

#### 5 - 1 - 5 - Observation de l'oxyde $\text{Cr}_2\text{O}_3$ épitaxié :

Un traitement plus rigoureux ( $900^\circ\text{C}$  et  $10^{-6}$  Torr  $\text{O}_2$ ) affine les taches de diffraction. Le diagramme présente alors une symétrie d'ordre 6 correspondant à un arrangement hexagonal des atomes de la couche superficielle (Figure 15).

A ce stade, il est pratiquement impossible de retrouver les structures précédentes (les essais de nettoyage avec recuits sous hydrogène ou bombardements à l'argon n'ont rien donné). Nous sommes donc en présence d'une phase superficielle très stable.

D'autres traitements sous oxygène ne modifient pas le diagramme ; il devient au contraire de plus en plus net. Le cristal prend une légère coloration verte. Il s'est formé en surface l'oxyde chromique  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ce fait étant confirmé par l'étude en diffraction d'électrons rapides.

#### 5 - 1 - 6 - Croissance de l'oxyde :

La position géométrique et l'allure des taches de diffraction suivant le pouvoir oxydant de l'atmosphère, et les conditions stériques des atomes ont permis d'établir une hypothèse de croissance de l'oxyde chromique  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur la face (110) du chrome.

##### 1. Interprétation de la structure $\text{Cr C } (3 \times 1)$ :

Nous avons observé la structure dite  $\text{Cr C } (3 \times 1)$  précédant la structure correspondant à l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Le passage du premier diagramme à l'autre se fait par affinement des taches de diffraction qui étaient élargies suivant la direction  $[01]^*$  et arrangement suivant une symétrie sénnaire.



La structure Cr C (3 x 1) peut être interprétée de deux façons :

- a) On peut considérer l'adsorption en site de l'atome d'oxygène qui doit se trouver dans l'état ionisé  $O^{--}$ . Par augmentation de la concentration superficielle en oxygène, le passage de la structure Cr (3 x 1) à la structure Cr C (3 x 1) se ferait par chimisorption d'un atome d'oxygène supplémentaire au centre de la maille.

Pour rendre compte de l'élargissement des taches, on peut admettre une délocalisation des ions  $O^{--}$  suivant la direction  $[1\bar{1}0]$ . Ce fait semble très improbable pour les raisons suivantes :

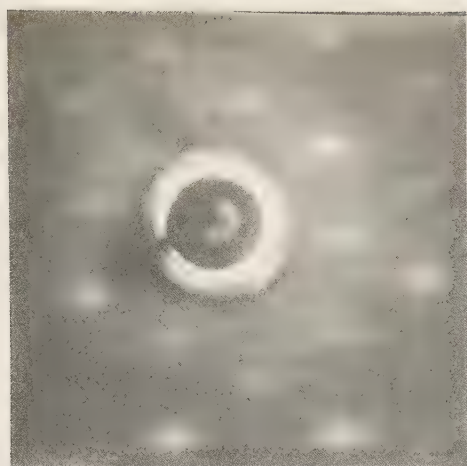
- Une telle structure d'adsorption en site correspond généralement à une bonne stabilité des atomes chimisorbés dans les sites. Les forces de liaison avec le substrat sont prépondérantes, les forces latérales répulsives entre atomes adsorbés assurant leur répartition régulière en surface.
- L'élargissement des taches ne s'expliquerait pas non plus par un encombrement stérique des atomes de la maille superficielle, celle-ci étant très large.
- Le même type de lacune étant occupé dans la structure  $Cr(3x1)O$  et dans la Cr (3 x 1), il est très improbable qu'il y ait une délocalisation de l'atome adsorbé dans un cas et pas dans l'autre.

- b) L'hypothèse précédente semblant très improbable, nous adopterons le modèle suivant (Figure 14) : la structure Cr C (3 x 1) correspond à un composé bidimensionnel métal-oxygène précurseur du composé tridimensionnel qu'est l'oxyde.

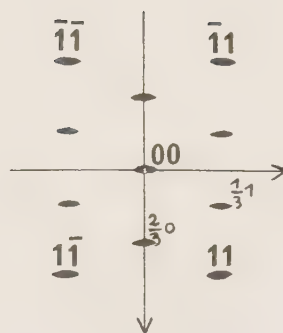
La réaction se poursuit à partir de la structure Cr (3 x 1) O par remplissage des sites superficiels par des ions  $O^{--}$ . Des atomes de chrome sont extraits du substrat sous forme de cation  $Cr^{3+}$  et viennent se placer dans la couche d'oxygène suivant une répartition très voisine de celle réalisée dans l'oxyde  $Cr_2 O_3$ .

La tendance du substrat à imposer sa propre symétrie rectangulaire est en compétition avec la tendance du composé superficiel à réaliser l'arrangement hexagonal comme dans l'oxyde (Oudar (32) (33)). Cette compétition a lieu surtout dans la direction  $[1\bar{1}0]$  où l'encombrement stérique est maximal. Le composé doit, de ce fait, posséder suivant cette direction une concentration de défauts (lacunes en ions  $O^{2-}$  par exemple) responsable de l'élargissement des taches de diffraction.

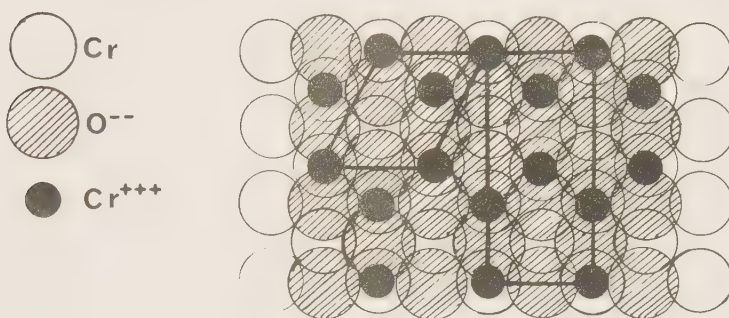




(a)



(b)



(c)

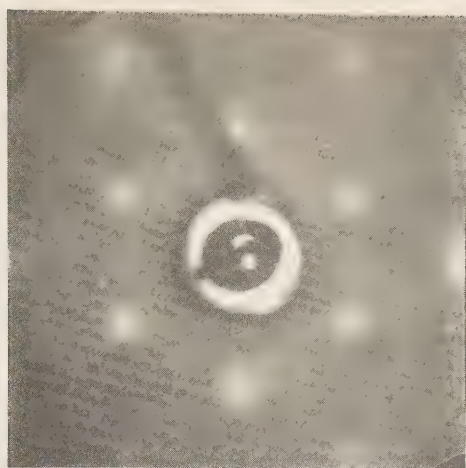
Figure 14 : Structure Cr (110) C (3 x 1).

a) Diagramme à 122 V.

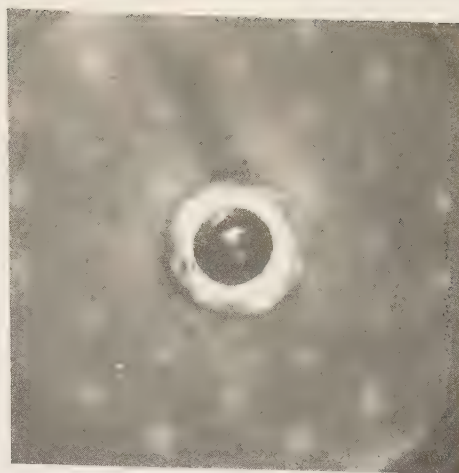
b) Indexation des points de diffraction.

c) Structure superficielle proposée.





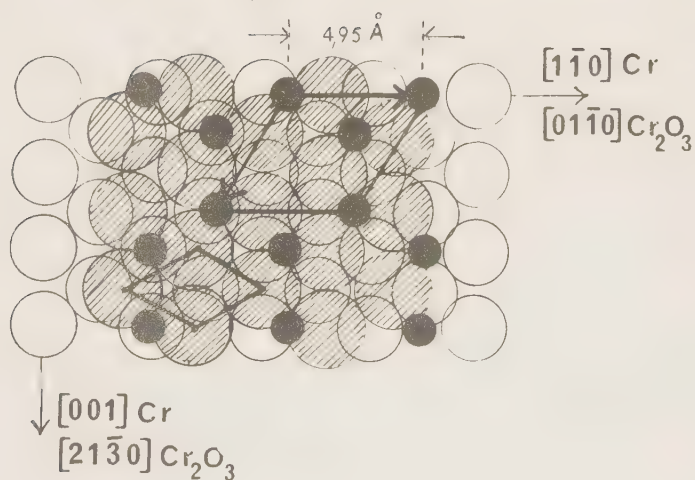
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 15 : Structure de la face (0001) de l'oxyde rhomboédrique.

a) Diagramme à 83 V.

b) Diagramme à 222 V.

c) Réseau réciproque.

d) Modèle montrant l'orientation de l'oxyde formé sur la face (110)



## 2. Formation de l'oxyde ; structure de la face (0001) :

Les taches de diffraction de la structure précédente s'affinent et adoptent une symétrie d'ordre 6 lorsqu'on augmente la température ou la pression partielle d'oxygène.

Une plus grande quantité d'oxygène chimisorbé fait que le composé superficiel se libère de la tendance du substrat à imposer sa propre symétrie. Des atomes adsorbés peuvent alors occuper des positions qui ne coïncident pas avec les sites d'adsorption.

Les forces de liaison entre atomes d'oxygène, assurées par l'intermédiaire des atomes de chrome, l'emportent sur les forces de liaison avec le substrat.

La croissance de l'oxyde rhomboédrique  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se fait donc avec le plan (0001) parallèle au plan (110) de chrome.

La structure cristalline de cet oxyde est bien connue : l'arrangement compact des atomes d'oxygène suit la séquence A, B, A, B tandis que celle des atomes de chrome est A', B', C', A', B', C' (Voir figure 17). La maille élémentaire comporte douze couches d'atomes.

Nous avons pu observer en diffraction d'électrons lents le plan (0001) de cet oxyde. Si l'on désigne par (1 x 1) la maille superficielle formée par les atomes d'oxygène (Voir figure 15), les diagrammes obtenus correspondent à la maille ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) reliant les atomes de chrome.

Nous en déduisons que les ions  $\text{Cr}^{3+}$ , bien que plus petits que les ions  $\text{O}^{2-}$ , imposent par leur contribution à la diffraction supérieure à celle des ions  $\text{O}^{2-}$ , la géométrie du diagramme observé.

## 5 - 2 - OBSERVATION PAR DIFFRACTION D'ELECTRONS RAPIDES :

La surface précédente qui donnait un diagramme à symétrie senaire en diffraction d'électrons lents est étudiée par diffraction d'électrons rapides (par réflexion).



La rotation du cristal permet d'obtenir des diagrammes de points correspondant aux plans  $(h\ k\ i\ o)^*$  du réseau réciproque de l'oxyde chromique  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Les paramètres calculés à partir de ces diagrammes donnent avec une bonne approximation les paramètres de l'oxyde ( $a \approx 5\text{ \AA}$  et  $c \approx 13,6\text{ \AA}$ ). Le paramètre  $c$  se trouve dans une direction normale à la surface du cristal ce qui est en accord avec l'observation aux électrons de faible énergie (symétrie hexagonale des diagrammes).

Il est intéressant de remarquer que les diagrammes sont en fait la superposition de deux plans du réseau réciproque de l'oxyde, ces deux plans se déduisant l'un de l'autre par une rotation de  $60^\circ$ .

Ainsi, la superposition des plans  $(01\bar{1}0)^*$  et  $(10\bar{1}0)^*$  donne le premier cliché. Le second correspond aux plans  $(1\bar{2}10)^*$  et  $(31\bar{4}0)^*$  du réseau réciproque de l'oxyde. Cet effet ne se verra pas sur le troisième diagramme, le plan  $(1\bar{1}00)^*$  donnant par rotation de  $60^\circ$  un plan identique (Figure 16).

Nous interprétons ce résultat de la façon suivante : la première couche d'oxygène forme un arrangement hexagonal "A" à la surface du substrat. Les atomes d'oxygène de la couche suivante peuvent se placer avec autant de probabilité en position "B" qu'en position "C" (Voir figure 17).

Nous avons donc autant de germes d'oxyde comportant la succession des couches d'oxygène "A B A B" que ceux comportant la suite "A C A C..." et suffisamment petits devant la section du faisceau d'électrons incidents pour diffracter simultanément. Ces deux arrangements se correspondent par une rotation de  $60^\circ$ . Nous observons donc sur les diagrammes un plan du réseau réciproque, et, superposé, celui qui s'en déduit par une rotation de  $60^\circ$ .

### 5 - 3 - OBSERVATION AU MICROSCOPE A BALAYAGE :

Rappelons brièvement la technique utilisée : une sonde électronique balaye la surface de l'échantillon. L'intensité du signal obtenu en chaque point est utilisée pour moduler l'intensité du spot d'un oscillographe dont la déviation est synchronisée avec celle de la sonde. Le signal est obtenu à partir des électrons secondaires émis par l'échantillon. Ils permettent une résolution bien meilleure à celle obtenue en utilisant les électrons rétro-diffusés, la surface effective d'où ils sont issus étant plus réduite .



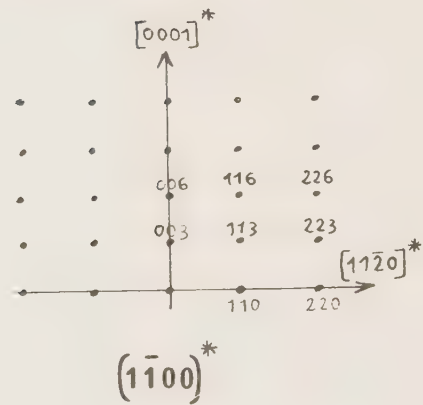
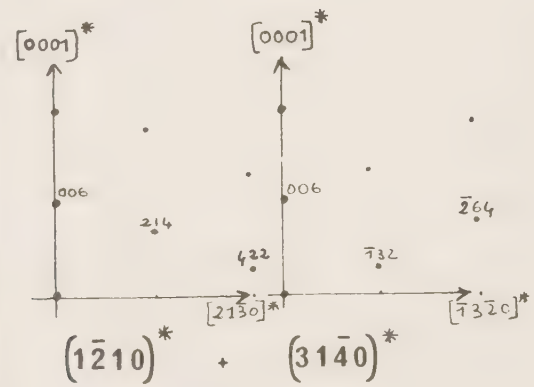
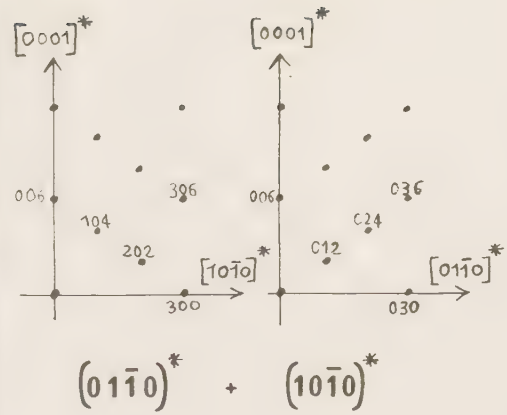
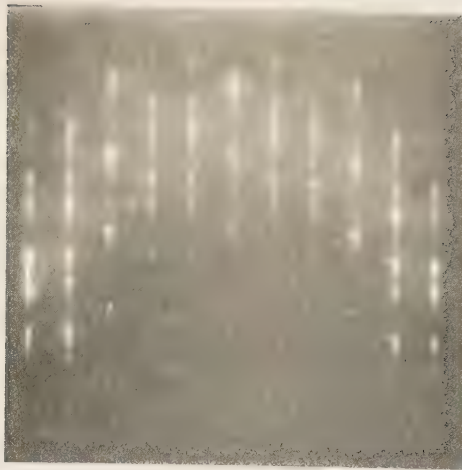


Figure 16 : Diagrammes de diffraction d'électrons rapides de l'oxyde épitaxié sur la face (110) du chrome.



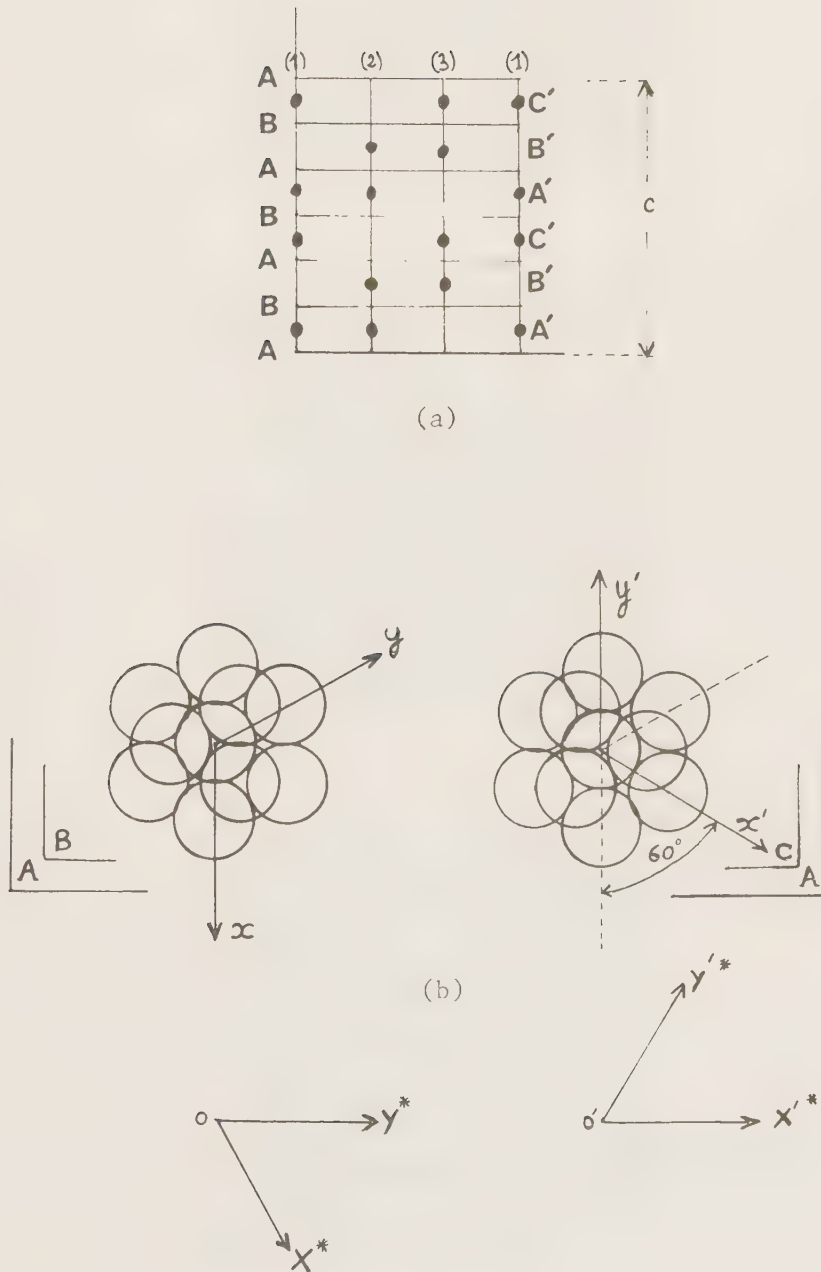
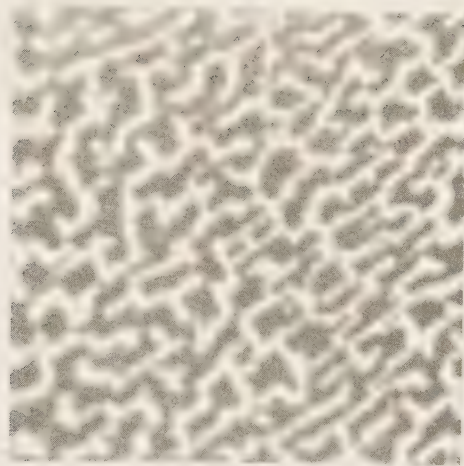
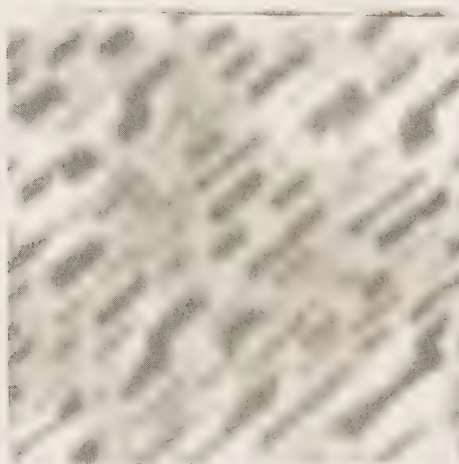


Figure 17 : a) Schéma montrant l'arrangement A' B' C'... des ions  $\text{Cr}^{3+}$  dans la structure de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .  
 b) Relations d'orientation des deux arrangements A B A B... et A C A C... des couches d'oxygène.

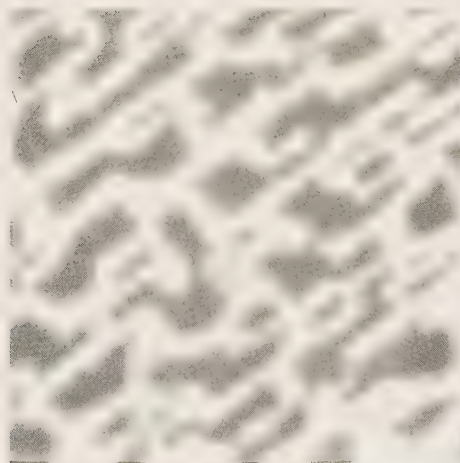




(a)



(b)



(c)

Figure 18 : Observation au microscope à balayage de la surface.

a)  $G = 12000$ .

b)  $G = 25000$ .

c)  $G = 25000$ .



La microscopie à balayage permet donc de voir la topographie de la surface. L'échantillon, ainsi examiné, présente un aspect régulier caractéristique des films épitaxiés, les germes d'oxyde ayant une disposition presque géométrique (Figure 18). Une direction préférentielle dans la croissance de l'oxyde est à noter : c'est le souvenir de la symétrie binaire du substrat.

#### 5 - 4 - CONCLUSION :

La manipulation précédente, effectuée avec un échantillon de chrome ayant subi le polissage mécanique et électrolytique est reproductible.

En résumé, nous pouvons proposer le mécanisme d'oxydation suivant, pour la face (110) du chrome :

En augmentant progressivement le pouvoir oxydant de l'atmosphère régnant autour du cristal, que nous pouvons caractériser par la pression partielle d'oxygène et la température du cristal, nous avons obtenu successivement :

- a)  $p_{O_2} \approx 10^{-7}$  Torr  $O_2$ ,  $T \approx 400^\circ C$  : l'apparition d'un nouveau profil d'équilibre de la surface se manifestant par la formation de microfacettes (100).
- b)  $p_{O_2} \approx 10^{-6}$  Torr  $O_2$ ,  $T \approx 500^\circ C$  : la recession des facettes au profit de domaines ayant la structure d'adsorption Cr (3 x 1) O.
- c)  $p_{O_2} \approx 10^{-6}$  Torr  $O_2$ ,  $T \approx 700^\circ C$  : la formation d'un composé superficiel chrome-oxygène, de structure Cr C (3 x 1), interprété comme l'état précurseur de l'oxyde  $Cr_2 O_3$ .
- d)  $p_{O_2} \approx 10^{-6}$  Torr  $O_2$ ,  $T \approx 900^\circ C$  : la croissance épitaxique de l'oxyde chromique, le plan (0001) étant parallèle au plan (110) du chrome.

Le désaccord entre les deux réseaux est de 21 % dans la direction  $[1\bar{1}0]$  du chrome qui correspond à la direction  $[01\bar{1}0]$  de l'oxyde. Le désaccord n'est que de 1 % dans la direction  $[001]$  parallèle à la rangée  $[21\bar{3}0]$  du réseau de l'oxyde.



## CONCLUSION

L'oxydation superficielle du chrome conduit à la formation d'un film d'oxyde chromique rhomboédrique pour les deux orientations étudiées. Le comportement des deux faces (100) et (110) est très différent :

La symétrie carrée de la face (100) n'autorise pas une croissance orientée de l'oxyde et le film superficiel est polycristallin.

Au contraire, la symétrie pseudo-hexagonale du plan (110) permet une croissance épitaxique de l'oxyde, sa direction  $[0001]$  étant normale à la surface.

Sur la face (100), nous avons observé la structure d'adsorption Cr C (2 x 2) O. Remarquons que les métaux à structure cubique centrée voisins du chrome donnent également cette structure sur leurs plans (100) : c'est le cas du fer, du molybdène, du tungstène (34).

La structure d'adsorption Cr (3 x 1) O a été obtenue sur la face (110), ainsi que la structure Cr C (3 x 1). Il est intéressant de noter que le fer, le vanadium, le niobium et le tantale (34) ont présenté des structures semblables sur leurs plans (110) et elles précédaient généralement la formation de l'oxyde.

Le "faceting" peut être considéré comme l'une des étapes du mécanisme d'oxydation. Nous avons observé la formation de microfacettes d'orientation (100) sur la face (110), la face (100) demeurant spéculaire. Ce nouvel état d'équilibre de la surface n'est stable que dans un certain domaine du pouvoir oxydant de l'atmosphère entourant le cristal :

- Un milieu réducteur conduit au profil d'équilibre de la surface propre.
- Un milieu plus oxydant fait disparaître le "faceting" et permet l'observation de structures superficielles d'adsorption puis la formation d'oxyde.



Nous avons donc retrouvé les trois domaines définis par Moreau et Bénard (13) (14) (15) (16). Nous ajouterons un domaine où le pouvoir oxydant du milieu est suffisant pour produire une organisation bidimensionnelle des atomes de chrome et des atomes d'oxygène adsorbés mais pas assez pour permettre la formation de l'oxyde.

Le caractère passif du chrome peut être attribué au film d'oxyde chromique ou à la structure bidimensionnelle immédiatement antérieure (dans cette structure les atomes de chrome et d'oxygène ont une répartition voisine de celle réalisée dans l'oxyde : c'est le cas pour la structure : Cr C (3 x 1)).

Cette couche superficielle est en effet très stable : l'essai de réduction par l'hydrogène, le bombardement ionique à l'argon et un pouvoir oxydant du milieu plus important ne l'ont pas modifiée; elle assurerait un effet de protection contre une corrosion ultérieure.

Il sera intéressant de poursuivre ce travail par l'étude d'alliages monocristallins Fer-chrome et Fer-chrome-Nickel avec les techniques utilisées complétées par la spectroscopie Auger que nous allons développer au Laboratoire.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) FARADAY (1844) Experimental Research in Electricity
- (2) EVANS. Metallic Corrosion. Corrosion and oxidation of metals.
- (3) HEDGES (1937) Protective films on metals.
- (4) GLASSTONE (1940) Text book of physical chemistry.
- (5) MEARS (1940) Trans. Electrochemical Society 77, 288.
- (6) LANGMUIR (1916) J. Am. Chem. Soc. 38, 2273.
- (7) TAMMAN (1919) Z. Anorg. Chem. 107, 104, 236.
- (8) RUSSEL (1925) Nature 115, 456.
- (9) ULHIG (1944) Trans. Electrochem. Soc.
- (10) ULHIG (1958) Z. Electrochem. 62, 700.
- (11) HAQUE, FARNSWORTH (1964) Surface Science 1, 378-386.
- (12) GRANT, HAAS (1969) Surface Science 17, 484-485.
- (13) BENARD (1962) L'oxydation des métaux, tome I.
- (14) MOREAU et BENARD (1954) J. Inst. of Metals 83-87.
- (15) MOREAU et BENARD (1956) J. Chem. Phys. 53, 787.
- (16) MOREAU et BENARD (1958) C. R. Acad. Sciences, 2476.
- (17) GERMER (1965) Scientific American 212, 32.
- (18) ROBERT (1971) Thèse Docteur Ingénieur.
- (19) HEINE (1964) Surface Science 2, 1.
- (20) BETHE (1968) Ann. Phys. 87, 55.
- (21) BOUDREAUX, HEINE (1967) Surface Science 8, 426.
- (22) CAPART (1969) Surface Science 13, 361.
- (23) MAC RAE (1967) Surface Science 8, 14.



- (24) MAC RAE (1968) Surface Science, 11, 479, 492.
- (25) MAC RAE (1971) Surface Science, 25, 491.
- (26) KAMBE (1970) Surface Science, 20, 213.
- (27) BEEBY (1968) J. Phys. 2, 1, 82, Prod. Phys. Soc. G. B.
- (28) DUKE, TUCKER (1970) Surface Science 23, 411.
- (29) STRANSKI (1966) Z. Metallkde 836.
- (30) MOORE, HONDROS, (1960) Acta Metallurgica 8, 647.
- (31) MOORE, HONDROS, (1960) Acta Metallurgica 8, 751.
- (32) OUDAR (1971) Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 94, 225.
- (33) OUDAR (1971) J. of Vacuum Science and Technology 9, 657.
- (34) LANG, SOMORJAI (1971) J. de Chimie Physique 68, 1223.



Vu.

Les Membres du Jury :

MM. MICHEL

FONTAINE

GOLDSZTAUB

ODAR

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.  
de Physique.

M. DUFAY

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 17 Novembre 1972

Le Président de l'Université  
Claude Bernard,

J. BOLDIN





